# CHEMISCHES ZENTRALBLATT

VOLLSTÄNDIGES REPERTORIUM
FÜR ALLE ZWEIGE DER REINEN UND ANGEWANDTEN CHEMIE

HERAUSGEGEBEN VON DER

DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

REDIGIERT VON

DR. MAXIMILIAN PFLÜCKE

107. JAHRGANG 1936. I

ZWEITES QUARTAL. APRIL BIS JUNI SEITE 2885—5024

Sur. Nr. T. 16i.



VERLAG CHEMIE, G. M. B. H., BERLIN 1936 Chemisches Zentralblatt.

1936 Band I.

Nr. 14.



## Geschichte der Chemie.

Bernard Kwal und Marc Lesage, Frédéric und Irène Joliot-Curie und die Entdeckung der künstlichen Radioaktivität. Würdigung anlaßlich der Verteilung des Nobelpreises für Chemie. (Nature, Paris 1936. I. 70—78. 15. Jan.) PANGRITZ.

Alicja Dorabialska, Bohusław Brauner (1855—1935). Sein Leben und Wirken. Würdigung der wissenschaftlichen Arbeiten des verstorbenen tschech. Anorganikers. (Roczniki Chem. 15. 415—21. 1935.)

Schönfeld.

S. I. Levy, Brauner Gedenkrede. Gedenkrede auf Bohuslav Brauner, geb. am 8. Mai 1855 in Prag, gest. im Februar 1935. (J. chem. Soc. London 1935. 1876—80. Dez.)

Charles E. Munroe, Frank Wigglesworth Clarke (1847—1931). Lebensgang des am 23. Mai 1931 verstorbenen amerikan. Gelehrten. (J. Amer. chem. Soc. 57. Suppl. 21—30. Dez. 1935.)

LINDENBAUM.

—, P. C. Gilchrist. Nachruf u. Würdigung für den am 16. Dezember 1935 verstorbenen verdienstvollen engl. Metallurgen. (Nature, London 137. 177—78. 1/2. 1936.)

PANGRITZ.

Fr. Hein, A. Hantzsch †. Nachruf auf den am 14. März 1935 verstorbenen deutschen Forscher unter Würdigung seiner Arbeiten. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 42. 1—4. Jan. 1936.)

Weibke.

B. M. Mičowič, Sima M. Losanič †. Würdigung der wissenschaftlichen Tätigkeit des verstorbenen jugoslaw. Organikers. (Bull. Soc. chim. Royaume Yougoslavie [jugoslaw.: Glassnik chemisskog Druschtwa Kralewine Jugosslawije] 6. 73—109. 1935.)

Heinrich Wieland, Jakob Meisenheimer. Geboren 14. Juni 1876, gestorben 2. Dezember 1934. Nachruf u. Würdigung an Hand eines Überblickes über die Arbeiten des Verstorbenen. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 41. 817—20. Dez. 1935.)

Victor Hackman, Jakob Johannes Sederholm. Nachruf auf den am 26/6. 1934 verstorbenen finn. Geologen. (Bull. Commiss. geol. Finlande Nr. 112. 3—29. Okt. 1935. [Orig.: engl.])

ENSZLIN.

M. E. Cattelain, Der Naturforscher Cesar Despretz und die Entdeckung des Yperits. Aus der Schrift: "Sur les composés triples du chlore" von Despretz geht mit großer Wahrscheinlichkeit hervor, daß dieser Forscher schon damals (1822) Dichlordiäthylsulfid in Händen gehabt haben durfte. (J. Pharmac. Chim. [8] 22 (127). 512—14. 1/12. 1935.)

PANGRITZ.

O. von Schickh, Die Lebensarbeit von Robert Koch als Grundlage der Chemotherapie. In Erganzung u. Berichtigung der C. 1935. II. 1493 ref. Arbeit gleichen Titels weist Vf. auf die Arbeiten von Uhlenhuth u. Mitarbeitern über die Wrkg. von Atoxyl u. atoxylsaurem Hg bei Spirillosen hin; Fuadin u. Neostibosan wurden von Uhlenhuth, Schmidt u. Kuhn sowie von Eichholz (Neostibosan) in die Praxis eingeführt. (Angew. Chem. 49. 78, 18/2. 1936. Berlin.)

Edmund O. von Lippmann, Das Leuchten des Zuckers. Geschichtliche Übersicht mit Schrifttumsverzeichnis. (Pharmaz. Ind. 1936. 38—40. 15/1.) SKALIKS.

F. Kraissl sr., Die Entwicklung der Röntgenröhre. Übersicht. (J. chem. Educat. 12. 553—58. Dez. 1935. New York City.)

Skaliks.

J. R. Partington, Davy in der Agrikulturchemie. Bericht über die Einflüsse der Anschauungen Davys auf die Agrikulturchemie. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 54. 849—51. 1935.)

GRIMME.

Ernest A. Smith, Über die Uranfänge des Metallegierens. Histor. Überblick über die Anfänge der Kunst des Legierens. (Metal Ind., London 46. 375—77. 1935.)

XVIII. 1. 186

Wilhelm Geilmann und Friedrich Weibke, Chemische und metallographische Untersuchung eines Spiegels aus der Romerzeit. Ein bei Ausgrabungen auf der Saalburg bei Bad Homburg v. d. H. gefundener, schwach konvex geschliffener Spiegel von 8 bis 10 cm Durchmesser wird eingehend analyt. u. metallograph. untersucht. Genaue Zus. in Gew.-%: 66,81 Cu, 22,87 Sn, 9,60 Pb, 0,24 Sb, 0,15 As, 0,26 Fe, 0,08 Ni; spektrograph. konnten außerdem geringe Mengen von Ag, Bi, Zn, Co u. Ca nachgewiesen werden. Ferner wird die Patina, die auf der Spiegel- u. Rückseite gleich zusammengesetzt ist, eingehend untersucht. — Aus der Analyse der Legierung ergibt sich die atom-/oig. Zus.: 81,5 Cu, 14,9 Sn, 3,6 Pb. Unter der Voraussetzung, daß Sn u. Pb sich gegenseitig vertreten können, würde diese Zus. im Zustandsdiagramm des binaren Systems Cu-Sn inmitten des Zustandsfeldes der y-Phase liegen, als Spiegelmetall aber wegen des auch bei rascher Abkühlung eintretenden eutektoiden Zerfalls nicht in Betracht kommen. Die experimentelle Unters. von Legierungen der Zus.: 81,5 (At.-%) Cu, 16,5 Sn, 2 Pb u. 81,5 Cu, 14,9 Sn, 3,6 Pb ergibt, daß ein Pb-Zusatz stabilisierend wirkt. Die beste Stabilisierung tritt bei der Legierung mit 3,6 At.-% Pb ein, deren Zus. mit der Zus. des Spiegels übereinstimmt. Eine weitere Erhöhung des Pb-Zusatzes [untersucht wird eine Lsg. mit 81,5 (At.-%) Cu, 13,4 Sn, 5,1 Pb] bewirkt eine Verschlechterung. — 3-tägiges Anlassen auf 500° bewirkt sowohl beim Originalspiegel als auch bei der diesem nachgebildeten Gußlegierung eine Aufspaltung in 2 Gefügebestandteile. — Die homogene, politurfahige Oberfläche der Spiegellegierung hat eine schwach gelbliche Farbung, die beim Eintauchen in eine schwach mit HCl angesauerte Lsg. von As, Og sofort durch Arsenidbldg. in eine blaulichweiße Farbung übergeht u. durch Nachpolieren einen blaulichweißen Spiegel ergibt. Die Annahme einer derartigen Nachbehandlung der Oberflache des gefundenen Spiegels würde den auffallend hohen As-Geh. der Patina der Spiegelfläche erklären. (Nachr. Ges. Wiss. Göttingen. Math.-physik. Kl. Fachgr. III. [N. F.] 1. 103-08. 1935. Hannover, Inst. f. anorgan. Chemie d. Techn. Hochsch.) GLAU. Richard Werra, Rückblick auf die Entwicklung der Drucktechnik seit 1876.

Richard Werra, Rückblick auf die Entwicklung der Drucktechnik seit 1876 (Papier-Ztg. 61. 68—74. 2/1. 1936.)

FRIEDEMANN.

Sabri Atayolu, Beiträge zur Geschichte der Fürberei aus türkischen Archiven. (Melliands Textilber. 17. 74—75. Jan. 1936. Istanbul.)

Süvern.

Pudolf Deakort Aus den Antimogn des Börkerrichungsbes im antiken Italien.

Rudolf Deckert, Aus den Anfangen des Bäckereigewerbes im antiken Italien. (Diamalt-Buch 18. 28—33. 1936.)

HAEVECKER.

Adolf Scheufelen, Zur Geschichte des Kunstdruckpapiers. Herst. seit 1885 in USA., seit etwa 1887 in England u. nach 1890 in Deutschland. (Papier-Ztg. 61. 36—38. 2/1. 1936.)

R. J. Forbes, Untersuchungen über die ältesten Anwendungen von Bitumen in Mesopotamien. (Bitumen 5. 9—15. 41—44. 63—68. 1935. Amsterdam.) Consolati. Robert Taft, John Plumbe, Amerikas erster, allgemein bekannter Photograph. Übersicht über das Leben u. Wirken von John Plumbe. (Amer. Photogr. 30. 1—12. Jan. 1936.)

Ku. Meyer.

[Armenisch] Dmitri Iwanowitsch Mendelejew, Die Grundlagen der Chemie. Bd. 1. Eriwan: isd. Armengis 1935. (XXVIII, 313 S.) 2 Rbl.

# A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Paul C. Cross und Philip A. Leighton, Austauschreaktionen mit Deuterium. I. Deuterium und Chlorwasserstoff. Es wird eine Vers.-Anordnung zur Unters. von Austauschgleichgewichten u. -geschwindigkeiten zwischen Deuterium u. Wasserstoff enhaltenden Verbb. beschrieben. Gemessen wird die Gasdichte des  $D_2/H_2$ -Gemisches mit einer Gaswaage. Bei 154 mm Druck ist der Fehler <0,1 mm. Die Genauigkeit der Analysen des Isotopengemisches beträgt  $\pm 0,2^0/_0$ . Mit dieser Anordnung werden die Gleichgewichte:  $H_2 + 2$   $DCl = D_2 + 2$  HCl u.  $H_2 + DCl = HD + HCl$  zwischen 388 u. 876° absol. untersucht u. die Gleichgewichtskonstanten bestimmt. Unterhalb 700° absol. wurde die durch Pt katalysierte Rk., oberhalb dieser Temp. die unkatalysierte Rk. in einem Quarzgefäß untersucht. Die aus den experimentellen Daten ermittelten Werte  $\Delta E_0$ ° für die beiden Rkk. stimmen mit den von UREY u. RITTENBERG berechneten Werten (C. 1933. II. 2933) befriedigend überein. Sie sind etwas höher als diese. (J. chem. Physics 4. 28—30. Jan. 1936. Stanford Univ., Depart. of Chem.) SALZER.

Harold Jeffreys, Über die Beziehungen zwischen Schmelzen und Festigkeit. Im Anschluß an Überlegungen von GIBBS u. RIECKE werden mathemat. Ausdrucke für den Zusammenhang zwischen einer nichthydrostat. Druckbeanspruchung u. dem F. entwickelt. Der Vergleich mit experimentellen Daten läßt erkennen, daß der Gang der Zug- u. Druckfestigkeiten qualitativ richtig wiedergegeben wird. Quantitativ besteht jedoch keine Übereinstimmung. Die theoret. Werte liegen etwa 10—100-mal höher als die experimentellen Werte. Metalle passen sich der Theorie im allgemeinen besser an als nichtmetall. Verbb. Zum Schluß werden einige geolog. Folgerungen besprochen. (Philos. Mag. J. Sci. [7] 19. 840—46. 1935.)

Werner.

Paul Renaud und Ernest Baumgardt, Über das Gesetz der Gleichgewichtsverschiebung. Planck hatte gezeigt (vgl. C. 1935. I. 347), daß das Le Chatelier-Braunsche

Paul Renaud und Ernest Baumgardt, Über das Gesetz der Gleichgewichtsverschiebung. Planck hatte gezeigt (vgl. C. 1935. I. 347), daß das Le Chatelier-Braunsche Prinzip nicht allgemein gültig ist. Vff. zeigen, daß der von Planck angeführte Einwand nur für die Braunsche u. nicht für die Le Chateliersche Formulierung des Gesetzes zutrifft. (C. R. hebd. Seances Acad. Sci. 201. 1129—31. 1935.) Juza.

Gesetzes zutrifft. (C. R. hebd. Seances Acad. Sci. 201. 1129—31. 1935.) JUZA. G. W. Gurd, P. E. Gishler und O. Maass, Untersuchungen im System Calciumoxyd-Schwefeldioxyd-Wasser. I. Die Bestimmung der Dampfdrucke und der Leitfähigkeiten. Vff. haben sich zum Ziel gesetzt, in einer größeren Unters.-Reihe das System CaO-SO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O zu bestimmen, die in diesem Dreistoffsystem auftretenden Gleichgewichte festzulegen u. den Einfluß von Konz. u. Temp. auf diese Gleichgewichte zu klären. In der vorliegenden ersten Mitt. wird die Vers.-Methodik, die angewandte Apparatur, mit der Dampfdrucke u. Leitfähigkeiten zwischen 25 u. 130° u. in dem Konz.-Intervall von 0—2,5% CaO bzw. 0—6% SO<sub>2</sub> gemessen werden können, ausführlich geschildert. Die innerhalb dieser Grenzen erhaltenen Werte für die Dampfdrucke u. die Leitfähigkeiten werden am Schlusse der Arbeit in 2 Tabellen zusammengefaßt. Irgendwelche Auswertungen der Meßergebnisse auf die vorhandenen Gleichgewichte oder sonst irgendwie werden von Vff. nicht vorgenommen. (Canad. J. Res. 13. Sect. B. 209—17. Okt. 1935. Montreal, Quebec, Kanada, Mc Gill Univ., Physikal.-Chem.-Lab.)

Adolf Renold, Kationenumtausch an Permutiten, insbesondere an Wasserstoffund Schwermetallpermutiten. Umfangreiche Arbeit über den Kationenaustausch an Wasserstoff., Schwermetall., Alkali- u. Erdalkalipermutiten; eigene Unterss. u. Angaben der Literatur werden verwendet, um eine rechner. Behandlung des Kationenaustausches im Sinne der Wiegnerschen Vorstellungen zu überprüfen. Als wichtigste Gesichtspunkte sind zu nennen: Es sollte untersucht werden, ob bei dem Kationenaustausch nur das Verhältnis der Konzz. der beiden in Frage kommenden Ionen in der Lsg. maßgebend ist, oder auch die absolute Konz. Es zeigte sich, daß beim Austausch von Erdalkaliionen gegen eintauschende Alkaliionen keine Änderung des Umtausches bei W.-Zusatz erfolgt. Wurden aber die Schwermetalle Zn, Cd u. Ag gegen Alkali u. Erdalkali ausgetauscht, so zeigte sich ein Verdunnungseinfluß. — Bei dem Kationenumtausch von Alkali- u. Erdalkalipermutiten mit Alkali- u. Erdalkalijonen gelten für die eintauschenden Ionen die lyotropen Reihen; je stärker die eintauschenden Ionen hydratisiert sind, um so schlechter tauschen sie ein. Nachdem beim Verdünnen mit W. eine gewisse Abweichung in den Eigg. der Schwermetalle gegenüber den Alkaliu. Erdalkaliionen gefunden war, sollte festgestellt werden, ob das lyotrope Verh. der eintauschenden Ionen auch bei den Schwermetallpermutiten vorhanden ist; die Verss. ergaben Übereinstimmung mit den Alkali- u. Erdalkalipermutiten. Es wurde ferner festgestellt, daß in der Reihe Cu, Pb, Ni, Ag, Zn, Hg u. Cd das erst genannte Element immer fester an dem Permutit haftet als das folgende; eine Beziehung zu den Atomoder Ioneneigg. dieser Elemente konnte der Vf. bis jetzt nicht auffinden. — Weitere Verss. betreffen den Umtausch an gemischten Permutiten als Ausgangskörper, z. B. an einem NH,-Ca-Permutit, der durch Behandlung eines Ca-Permutits mit NH, Cl-Lsg. erhalten worden war. Es zeigte sich, daß in den gemischten Permutiten das Kation, das ursprünglich in ihm vorhanden gewesen war, fester gebunden ist. Ob die Ionenverteilung an den umtauschenden Stellen oder die Capillarstruktur des Gerüstes oder noch andere Faktoren für dieses Verh. maßgebend sind, kann noch nicht entschieden werden. (Kolloid-Beih. 43. 1-142. 25/11. 1935. Zurich, Eidg. Techn. Hochsch., Agrikulturchem. Lab.)

Hugh S. Taylor, Ein Symposium über Reaktionskinetik, Einführung zum Symposium. Vf. betont den hohen Anteil Amerikas an der modernen physikal.-chem. Forschung, die auch als Grundlage für viele Verff. der chem. Industrie gedient hat, u. weist auf die im folgenden referierten zusammenfassenden Darstst. der Unterss. über chem. Kinetik u. Rk.-Mechanismen von RICE, KISTIAKOWSKY u. EYRING hin. (Chem. Reviews 17. 43—45. 1935. Princeton, New Jersey, Univ., Department of Chemistry.)

G. B. Kistiakowsky, Unimolekulare Reaktionen in der Gasphase. Vf. schildert die Entw. der von Lindemann (C. 1924. I. 458) aufgestellten u. von Hinshelwood (C. 1927. I. 394), von RICE u. RAMSPERGER (C. 1928. I. 2568) u. von Kassel (C. 1928. I. 1609) weiter entwickelten Theorie unimolekularer Rkk. Es wird darauf hingewiesen, daß nach RICE u. HERZFELD (C. 1934. II. 587) manche Kettenrkk. bei der Zers, organ. Verbb. unimolekular zu verlaufen scheinen, u. es wird eine Liste von wirklich unimolekular verlaufenden Rkk. (24 Zers.-Rkk. u. 5 Isomerisationsrkk.) mit den entsprechenden Werten für die Aktivierungsenergie E, die Konstante A der Gleichung für die Rk.-Geschwindigkeitskonstante  $k = A \cdot e^{-E/RT} \sec^{-1}$ , der Anzahl der an der Aktivierung teilnehmenden klass. Oscillatoren mit Literaturangabe aufgestellt. Die von RICE u. GERSHINOWITZ (vgl. C. 1935. II. 3478) gegebene Erklärung für das bei vielen Rkk. beobachtete Schwanken des A-Faktors wird besprochen u. darauf hingewiesen, daß dasjenige Druckgebiet, in dem ein Sinken der Geschwindigkeitskonstanten eintritt, für die einzelnen Rkk. sehr verschiedene Werte hat. Zusammenfassend ergibt sich, daß die bisherigen experimentellen Unterss. die Theorie unimolekularer Rkk. im wesentlichen bestätigen, u. daß nur kleine Verbesserungen notwendig sind. (Chem. Reviews 17. 47-52. 1935. Cambridge, Massachusetts, Harvard Univ., MALLINCKRODT Chemical Lab.)

F. O. Rice, Die Zersetzung organischer Verbindungen vom Standpunkt der freien Radikale. (Vgl. C. 1936. I. 749.) Die vom Vf. aufgestellte Theorie (vgl. C. 1931. II. 981), welche die Prodd. bei der therm. Zers. organ. Verbb. dadurch erklärt, daß primär Zers. in freie Radikale eintritt, die anschließend Rk.-Ketten bilden, konnte durch den Nachweis freier Radikale bei der Zers. vieler organ. Verbb. unter Benutzung der von Paneth u. Hofeditz (C. 1929. I. 2867) angegebenen Methode gestützt werden. Auch andere Vers.-Ergebnisse bestätigen die Radikaltheorie. Es wird darauf hingewiesen. daß die Annahme freier Radikale zwar das kinet. Bild der Zers. beträchtlich kompliziert, die theoret. Arbeiten von Hinshelwood, von Rice u. von Kassel aber nicht beeinträchtigt u. die Chemie der therm. Zers. organ. Verbb. sehr vereinfacht. Die Kinetik der Zers. organ. Verbb. vom Standpunkte der freien Radikale, die schon früher (C. 1934. II. 587) eingehend behandelt wurde, wird in großen Zügen beschrieben u. Darst. u. Eigg. der bisher gewonnenen freien Radikale kurz geschildert. Vf. gibt einen Überblick auch über bisher nicht isolierte freie Radikale. (Chem. Reviews 17. 53—63. 1935. Baltimore, Maryland, Johns Hopkins Univ., Dep. of Chemistry.)

Henry Eyring, Der aktivierte Komplex und die absolute Geschwindigkeit chemischer Reaktionen. Die Entw. der Theorie der Rk.-Geschwindigkeit wird in Form einer Tabelle dargestellt u. die allgemeine Theorie des Vf. — Annahme eines aktivierten Komplexes mit einem vierten Translationsfreiheitsgrad (vgl. C. 1935. I. 3243) —, welche die früheren Theorien als Spezialfälle umfaßt, kurz besprochen. Die Theorie wird auf verschiedene Rkk. (Zers. von N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> u. Triathylsulfoniumbromid, Einw. von Dimethylphenylamin auf CH<sub>3</sub>J u. Bldg. eines Fünfringes u. eines CH<sub>3</sub>-Radikals aus dem n. Hexylradikal) angewendet. (Chem. Reviews 17. 65—77. 1935. Princeton, New Jersey, Univ., Frick Chem. Lab.)

Farrington Daniels, Chemische Kinetik in der Gasphase und in Lösung. Vf. weist auf die Bedeutung hin, die ein Vergleich der Kinetik einer Rk. in der Gasphase mit der derselben Rk. in Lsg. hat, u. bespricht die dabei in experimenteller Hinsicht auftretenden Schwierigkeiten. Ferner werden besprochen: der Einfluß von wss. u. nicht wss. Lösungsmm. u. von Elektrolyten auf die Kinetik einer Rk. Die Zers. von gasförmigem u. gel. N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Die Zers. von Trichloressigsaure u. Trichloracetaten. Die Ursache u. die Bedeutung des Lösungseffektes. Die Berechnung der Stoßhäufigkeit in Lsgg. — Einige Beispiele für langsam verlaufende Ionenrkk. werden gegeben u. über die allgemeine Diskussion der beim Symposium behandelten Fragen wird berichtet. (Chem. Reviews 17. 79—88. 1935. Madison, Wisconsin, Univ. of Wisconsin, Dep. of Chemistry.)

Herman A. Liebhafsky, Anomale Temperaturkoeffizienten in wässerigen Halogenlösungen. Eine Erklärung durch die Annahme einer veränderlichen Hydratisierung der Halogene. Aus kinet. u. Gleichgewichtsmessungen (Kinetik der Rk. zwischen Halogenen u. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Gleichgewichtsbestst. bei der Hydrolyse der Halogene u. Messung des Verteilungsverhaltnisses der Halogene zwischen Luft u. W.) folgt, daß wss. Lsgg. der Halogene im allgemeinen anomale Temp.-Koeff. zeigen. Diese Anomalie wird damit erklärt, daß das Temp.-Gebiet, in dem die Anomalie auftritt, dasjenige Gebiet ist, in dem der Hydratationsgrad des Halogens sich ändert. Folgerungen u. Anwendungen dieser Hydratationstheorie werden diskutiert. (Chem. Reviews 17. 89—113. 1935. Schenectady, New York, General Electric Co., Res. Lab.) GEHLEN.

W. F. K. Wynne-Jones, Der Gebrauch von Isotopen in der Sauren- und Basenkatalyse. Die Ergebnisse der Geschwindigkeitsmessungen einiger Rkk. in schwerem W. im Vergleich zu den Geschwindigkeiten in gewöhnlichem W. u. einige Austauschrkk. in schwerem W. werden diskutiert. Vf. stellt die Dissoziationskonstanten verschiedener Sauren in gewöhnlichem u. schwerem W. zusammen u. bespricht die Verwendung von Deuterium u. des Sauerstoffisotops O<sup>18</sup> zur Ermittlung von Rk.-Mechanismen. (Chem. Reviews 17. 115—23. 1935. Princeton, New Yersey, Univ., Frick Chem. Lab.) GEHLEN.

Louis P. Hammett, Einige Beziehungen zwischen Reaktionsgeschwindigkeiten und Gleichgewichtskonstanten. Es wird die Beobachtung diskutiert, daß für viele Rk.-Typen eine Beziehung zwischen der Geschwindigkeitskonstante k der betreffenden Rk. u. der Ionisierungskonstante K der Saure bzw. Base, deren Derivv. einen der Rk.-Partner bilden, von folgender Form existiert:  $\log k = x \cdot \log K + \log G$  (x u. G sind Konstanten). Die Gültigkeit dieser Beziehung für das vorhandene Vers.-Material wird besprochen. Auch bei der Oxydation verschiedener reduzierter Farbstoffe existiert eine lineare Beziehung zwischen der Geschwindigkeit der Rk. u. dem Oxydationspotential des Farbstoffes. Es wird auf die Beobachtung hingewiesen, daß die Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$  einer Rk.-Serie mit den Geschwindigkeitskonstanten  $k_2$  einer anderen, ähnlichen Rk.-Serie durch die Gleichung  $\log k_1 = x \log k_2 + \mathrm{const}$  (x ist eine Konstante) verbunden sind. (Chem. Reviews 17. 125—36. 1935. New York City, Columbia Univ., Dep. of Chemistry.)

E. N. Erjemin, Die freie Energie der Wasserstoffdissoziation. Vf. stellt mit Hilfe der in der Literatur vorliegenden therm. Größen eine allgemeine Gleichung der freien Dissoziationsenergie des Wasserstoffs auf. Die Richtigkeit der Gleichung wird an den opt. Messungen von GIAUQUE geprüft. (Acta physicochimicaU. R. S. S. 3. 147—50.

1935. Moskau, Staatsuniv., Lab. f. anorgan. Katalyse.)

H. W. Thompson, C. F. Kearton und S. A. Lamb, Die Kinetik der Reaktion zwischen Carbonylsulfid und Wasser. Die Kinetik der Rk. zwischen COS u.  $\rm H_2O$  wird in wss. u. alkoh. Lsg. u. in der Gasphase untersucht (näheres über die Analysenmethode s. im Original). Bei der Rk. in wss. Lsg. ergeben sich in Übereinstimmung mit BUCHBÖCK (C. 1897. II. 168) für die aus dem Temp.-Koeff. der Rk.-Geschwindigkeitskonstante bereehnete Aktivierungsenergie ein Wert von 22 170 cal u. für die Geschwindigkeitskonstante k (g-Mol/l/sec), die aus der Gleichung  $k=2,303/t\cdot\log a/(a-x)$  bereehnet wurde, folgende Daten:

302,8° 303,0° 3,84 3,98 313,8° 314,9° 14,3 16,4 298,00 303,00 absolute Temp. . 288,50 303.30 308.1°  $k \times 10^5$  . . . 0,57 2,09 4,18 7,41 309,4° 8,88 absolute Temp. . 309,1° 320,20 320,40 16,4 30,4  $k \times 10^5$  . . . 8,49

Diese Werte lassen sich durch die Gleichung  $k=1,06\times 10^{12}\times e^{-\frac{22\,170/RT}{}}$  wiedergeben. — Für die in A. bimolekular mit einer Aktivierungsenergie von 14 930 eal verlaufende Rk. werden folgende Geschwindigkeitskonstanten (g-Mol/l/sec) gemessen:

absolute Temp. . . . .  $348^{\circ}$  341° 333°  $k \times 10^{5}$  . . . . . . . 6,42 3,99 2,44

Es wurde beobachtet, daß auch der A. mit dem COS reagiert, die Rk. verläuft aber so langsam, daß die Rk. mit  $\rm H_2O$  in der alkoh. Lsg. nicht gestört wird. — In der Gasphase (Natronglasgefäß) verläuft die Rk. bimolekular mit einer Aktivierungsenergie von 25 720 cal. Die Geschwindigkeitskonstante k hat folgende Werte (g-Mol/l./sec.):

lol/1./sec.):
absolute Temp. . 517° 550° 568° 573° 617,5° 655° k . . . . . 0,00057 0,003 0,0042 0,0061 0,034 0,10

Vergrößerung der Oberfläche vergrößert die Rk.-Geschwindigkeit nicht betrachtlich. In der Gasphase u. in alkoh. Lsg. verläuft die Rk. einige Zehnerpotenzen langsamer als die mit der beobachteten Aktivierungsenergie durchgeführte theoret. Berechnung ergibt. In wss. Lsg. ist die gemessene Geschwindigkeit etwas größer als die berechnete. Die Rk. wird durch viele Substanzen u. Ionen katalysiert, wobei das OH-Ion am wirksamsten ist. Verss. der Vff., die Rk. in Pufferlsg. zu untersuchen, sind bisher wegen S-Abscheidung u. anderen experimentellen Schwierigkeiten fruchtlos verlaufen. (J. chem. Soc. London 1935. 1033—37. Oxford, The University Museum, The Old Chemistry Department.)

C. N. Hinshelwood, Betrachtungen über den Mechanismus chemischer Reaktionen. Vf. versucht, gewisse Resultate der chem. Kinetik miteinander in Beziehung zu bringen, wobei die Begriffe der "Voraktivierung" u. der "krit. Aktivierung" eingeführt werden. In der Formel für die Rk.-Geschwindigkeit,  $k = P \cdot Z \cdot e^{-E/RT}$  (P = Wahrscheinlichkeitsfaktor, Z = StoBzahl, E = Aktivierungsenergie) wird der Unterschied der P-Werte, die für unimolekulare Rkk. groß, für gewisse bimolekulare Rkk. aber klein sind, besprochen u. zu erklären versucht. Die Beziehung zwischen P u. E u. die Wirksamkeit der aktivierenden Stöße werden eingehend diskutiert. Vgl. auch nachst. Ref. (J. chem. Soc. London 1935. 1111-15. Oxford, Balliol College and Trinity College, Physical Chemistry Laboratory.) GEHLEN.

C. A. Winkler und C. N. Hinshelwood, Die Faktoren, welche die Geschwindigkeit von Reaktionen in Losung bestimmen. Die Bildung von quaternären Ammoniumsalzen in Benzollösung. Die Geschwindigkeit einer chem. Rk. kann durch den Ausdruck  $PZe^{-E/RT}$  wiedergegeben werden, in dem Z die Stoßzahl, E die Aktivierungsenergie u. P ein von der Temp. nahezu unabhangiger Wahrscheinlichkeitsfaktor ist. Vff. untersuchen die Geschwindigkeit 12 verschiedener in Bzl.-Lsg. verlaufender bimolekularer Rkk. vom allgemeinen Typus  $R_3N+R'X=R_3R'NX$  (R u. R'= Alkylgruppen, R auch  $C_5H_5$  oder  $C_9H_7$  (Chinolin), X= Halogen) u. besprechen die Abhängigkeit von P u. E von der Natur der tertiaren Base, des Halogenatoms oder der Alkylgruppe des Halogenalkyls. Die Versuchsmethodik war im wesentlichen dieselbe wie die von MENSCHUTKIN (Z. physik. Chem. 23 [1897]. 123). Für die Geschwindigkeitskonstanten

werden folgende Werte erhalten (g-Mol/l/sec):

C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N - Temp.	$+ \mathrm{CH_{s}J}$ $k \times 10^{5}$	$C_5H_5N-$ Temp.	$+  ext{ C}_2 ext{H}_8 ext{J} \ k imes 10^5$	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N+ Temp.	$C_8H_7J(iso)$ $k \times 10^6$	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N + Temp.	$C_sH_7J(n)$ $k \times 10^5$
40,1°	3,38	80,5°	4,17	80,6°	2,68	80,6°	1,47
80,5°	52,4	99,7°	13,8	99,7°	10,0	99,7°	4,84
99,6°	131	118,2°	32,7	117,7°	30,3	117,7°	12,3
117,2°	328	139,3°	107	139,4°	124	139,4°	39,6
$\begin{array}{c c} \hline C_5 H_5 N + C_2 H_8 Br \\ \hline Temp. & k \times 10^8 \end{array}$		$C_5H_5N + C_3H_7Br(n)$ Temp. $ k \times 10^6 $		$C_9H_7N+CH_3J$ Temp.   $k \times 10^4$		$(CH_3)_3N + CH_3J$ Temp. $ k \times 10^3$	
80,5°	7,25	80,6°	2,82	80,5°	1,21	4,4°	6,00
99,8°	24,9	99,7°	10,1	99,8°	3,62	16,0°	11,5
118,5°	68,5	117,7°	25,0	119,2°	9,10	25,0°	18,5
139,4°	210	139,4°	78,2	139,4°	15,7	40,1°	37,1
$(CH_3)_3N + C_9H_6J$		$ \begin{array}{ c c }\hline (CH_3)_8N + C_8H_7J(n)\\ Temp. &  k \times 10^4\\ \end{array} $		$(CH_s)_sN + C_sH_7Br(n)$		$(C_2H_5)_3N + CH_3J$	
Temp.   $k \times 10^4$				Temp.   $k \times 10^4$		Temp. $ k \times 10^4 $	
25,0° 40,1° 80,6°	2,12 5,26 43,9	40,0° 80,6° 99,7°	1,20 9,95 21,9	80,5° 99,7° 117,6° 139,4°	1,78 4,26 8,76 19,6	4,4° 13,5 <sup>6</sup> 25,0° 40,0°	4,35 8,13 15,4 32,1

Die Werte sind für die Ausdehnung des Losungsm. korrigiert u. die Gleichung von Arrhenius ist in allen Fallen befriedigend erfüllt. Für die Geschwindigkeitskonstante, bezogen auf 100°, u. die Aktivierungsenergie E einschließlich des Wertes von GRIMM, RUF u. WOLFF (C. 1931. II. 1964) für die Rk. von  $(C_2H_5)_3N$  mit  $C_2H_5J$ 

ergeben sich folgende Daten:

 $(Me = Methyl, At = Athyl, Pr_{\alpha} = n-Propyl u. Pr_{\beta} = iso-Propyl)$ NMe<sub>s</sub> NMe. NAts NMe<sub>3</sub> C5H5N Base . NAt NMe<sub>3</sub> AtJ  $Pr_{\alpha}Br$ MeJ MeJ MeJ  $Pr_{\alpha}J$ AtJ Halogenid  $5 + \log k_{100}$ 4,56 3,55 2,35 3,01 2,60 1,63 2,15  $E \, (\text{cal/Mol.})$ . 8790 9300 11 200 11400 11400 11700 14250C5H5N  $C_6H_6N$ C,H,N Base  $C_9H_7N$  $C_sH_sN$  $C_6H_6N$ AtJ  $Pr_{\alpha}Br$  $Pr_{\alpha}J$ AtBr  $Pr_{\theta}J$ Halogenid MeJ 1,55 1,14 0,00 0,69 0,39 0.015  $5 + \log k_{100}$ 16200 14350 15760 15900 16100 18000 E (cal/Mol.).

Aus den Messungen folgt, daß der wichtigste Faktor, welcher die Änderung der Rk.-Geschwindigkeit bestimmt, die Aktivierungsenergie ist u. das der niedrige Wert von P, der in der Größenordnung von  $10^{-6}$  bis  $10^{-8}$  liegt, für den allgemeinen Rk.-Typus charakterist. ist. Obgleich die Änderung von P, die bei Änderung des einen oder des anderen Rk.-Partners auftritt, im Vergleich zu der gesamten Änderung der Rk.-Geschwindigkeit nicht groß ist, lassen sich doch bei dieser Änderung gewisse Regelmäßigkeiten beobachten, die im Zusammenhang mit der Natur der Rk.-Partner eingehend diskutiert werden. Vgl. auch vorst. Ref. (J. chem. Soc. London 1935. 1147 bis 1151. Oxford, Balliol College u. Trinity College, Physical Chem. Lab.) GEHLEN.

Geneviève Guéron, Jules Guéron und Marcel Prettre, Über die Oxydation des Jodkaliums durch Ozon. Die Vff. konnten früher (C. 1935. II. 3479) nachweisen, daß bei der heterogenen Rk. der Einw. von O<sub>3</sub> auf KJ-Lsg. unter dem Einfluß der Glaswand Jodat entsteht. Neuere Verss. zeigten, daß diese heterogene Rk. keine weitere Oxydation einleitet. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 201. 1376—78. 23/12. 1935.) WBKE.

Gabriel Valensi, Kinetik der Oxydation metallischer Sphärolithe und Pulver. Im Anschluß an seine Unterss. über die Kinetik der Oxydation an Metallfäden (C. 1936. I. 497) behandelt der Vf. die Kinetik an Sphärolithen u. Pulvern von Ni. Geht man von einem Sphärolithen von  $r_0$  cm Anfangsradius aus, so ergibt sich für den oxydierten Teil m nach t Stunden bei 760 mm  $O_0$  u. der absol. Temp. T rechner.  $F(m) = (38,14/r_0^2) e^{-22.420/T} \cdot t.$ 

Die Gleichung wurde experimentell an Ni-Pulver geprüft. Es ergab sich, daß der Faktor nicht stets gleich  $38,14/r_0^2$  war, was auf die ungleiche Ausbildung der Körnchen zurückzuführen sein dürfte. (C. R. hebd. Seances Acad. Sci. **202**. 309—12. 27/1. 1936.) GOTTFR.

A. I. Schattenstein, Zur Frage über die Säurekatalyse im flüssigen Ammoniak. Reaktionskinetik der Ammonolyse des Santonins im flüssigen Ammoniak in Gegenwart von Ammoniumsalzen. Ausführliche Mitteilung über die C. 1935. I. 132, II. 3657 referierte Arbeit des Vf. über Säurekatalyse in fl. NH<sub>2</sub>. (Acta physicochimica U. R. S. S. 3. 37—52. 1935. Moskau, Karpow-Inst. f. physikal. Chemie, Lab. f. verfl. Gase.) Juza.

N. A. Kolossowski und F. S. Kulikow, Ein Paradoxon auf dem Gebiete der Verteilung. Mathemat. Begründung für die Beobachtung, daß beim Verdünnen eines Zweiphasensystems mit einem der Lösungsmm. in reiner Form die Konzz. der verteilten Substanz in beiden Schichten gleichzeitig anwachsen. Infolge der Veränderung der gegenseitigen Löslichkeit im Gebiet verhältnismäßig hoher Konzz. des verteilten Stoffes findet nämlich eine Anderung der relativen Volumina der sich berührenden Phasen statt. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 5 (67). 1037—40. 1935. Taschkent.)

\* M. Marinesco, Durch Ultraschall hervorgerufene photochemische und explosive Reaktionen. Die energiereichen Ultraschallstrahlen wirken durch mechan. Stoß auf photograph. Platten ein, auf denen sie ein System stationarer Wellen einzeichnen. Die Platten werden dazu in einer Fl., die konstant auf 10° gehalten wird, beschallt. Ein therm. Effekt liegt nicht vor, da Fll. durch adiabat. Kompression sehr wenig erwärmt werden. Gleiches läßt sich an der photochem. Rk. nach EDER:

2 HgCl<sub>2</sub> + (COONH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> → 2 HgCl — 2 CO<sub>2</sub> + 2 NH<sub>4</sub>Cl zeigen, wenn man das Licht durch Ultraschall ersetzt. Auch der langsame Zerfall von KJ am Licht wird durch Ultraschall beschleunigt. Explosivstoffe (Fulminate, Azide usw.) werden durch Ultraschall zur Detonation gebracht, u. zwar nur in Luft, nicht jedoch in geschmolzenem Zustand oder in Mischung mit Öl oder Paraffin. Dies beweist, daß die Explosion nur durch die adiabat. Erhitzung der zwischen den Explosivstoffteilchen befindlichen Gase ausgel. wird, die in dem angeführten Falle 234° beträgt. Man kann jedoch nicht jeden beliebigen Explosivstoff zur Detonation bringen, da man die zur jeweilig erforderlichen Temp.-Erhöhung notwendige Ultraschallwrkg. mit einem gegebenen Ultraschallerzeuger über eine natürliche Grenze hinaus nicht ohne seine sofortige Zerstorung erzeugen kann. (J. Chim. physique 33. 99—100. 25/1. 1936.) Schmell.

## A1. Aufbau der Materie.

P. Jordan, Lichtquant und Neutrino. Der Zusammenhang zwischen Lichtquanten u. Neutrinos erfährt eine Vertiefung u. Vervollständigung durch die Feststellung zweier verschiedener Arten von Neutrinos, analog dem negativen u. positiven Elektron. Dadurch erfahren die aus der Theorie des Vf. abgeleiteten Resultate eine sehr anschau-

<sup>\*)</sup> Photochem. Rkk. organ. Verbb. vgl. S. 2915.

liche Deutung. Auch kann gezeigt werden, daß ein schwarzes Lichtfeld nicht nur durch ein schwarzes Neutrinofeld, sondern auch durch allgemeinere (thermodynam. stationare) Neutrinofelder realisiert werden kann. (Z. Physik 98. 759—67. 3/2.1936. Rostock.)

G. Schmidt.

Mieczysław Wolfke, Die sekundären Elektronen des Neutrinos. Vf. versucht, die Eigg. der sekundären Elektronen des Neutrinos nachzuweisen, die beim Stoß eines Neutrinos erwartet werden, und deren Existenz bisher noch nicht beobachtet worden ist. Nach der FERMIschen Theorie ist die Ruhmasse des Neutrinos gleich Null u. seine Geschwindigkeit gleich konstant, u. zwar gleich der der Lichtgeschwindigkeit. Das Neutrino besitzt keine elektr. Ladung u. infolgedessen auch kein magnet. Moment. Ein Teilchen dieser Art kann auf ein Elektron nur durch einen zentralen Stoß mit dem Elektron wirken. Hierbei wird in gleicher Weise wie beim COMPTON-Effekt das Elektron von Neutrino ein Bewegungsmoment erhalten u. als schnelles sekundares Elektron ausgesandt werden. Die Energie eines solchen sekundaren Elektrons kann in der gleichen Weise wie die der COMPTON-Elektronen berechnet werden. Die Formel für die Energie des sekundaren Elektrons wird zur Berechnung der Energieverteilung der sekundaren Elektronen, die von den Neutrinos von RaE ausgesandt werden, benutzt. Aus den Energieverteilungskurven geht hervor, daß die größte Anzahl der  $\beta$ -Teilchen eine Energie von etwa  $0.22\cdot 10^6$  eV besitzt. Die Energie der größten Anzahl von Neutrinos liegt bei 0,98·10<sup>6</sup> eV. Das Energiespektrum der sekundaren Elektronen ist in Bezug auf das der  $\beta$ -Teilchen in Richtung größerer Energiewerte versetzt. Die größte Anzahl der sekundaren Elektronen besitzt eine Energie von etwa 0,78·10° eV. Die Geschwindigkeit der meisten sekundaren Elektronen beträgt etwa 0,92 der Lichtgeschwindigkeit. (Acta physic. polon. 4. 177-82. 1935. Warschau, Technische Hochschule.) G. SCHMIDT.

P. Jordan, Über die Wechselwirkung von Spinorteilchen. Die von FERMI als fruchtbar erkannte Analogie von  $\beta$ -Strahlung u.  $\gamma$ -Strahlung wird viel fester durch die Neutrinotheorie des Lichtes. Es ergibt sich die Vermutung, daß bei einem  $\beta$ -Prozeß, bei dem die Energie des  $\beta$ -Elektrons groß gegenüber der Elektronenruhmasse ist. Elektron u. Neutrino in parallelen Richtungen ausgeschleudert werden. (Z. Physik 98. 709—13. 3/2. 1936. Rostock.)

A. A. Schuchowitzky, Eine neue Formulierung des Pauli-Prinzips für Bindungsprobleme. Das Pauli-Prinzip ist für die Theorie der Bindung streng von James, genahert von Hellmann berücksichtigt worden. Die erste Methode (Antisymmetrisierung der Eigenfunktionen) ist nur bei sehr wenig Elektronen prakt. durchführbar, die zweite Methode (statist. Verf.) nur bei sehr vielen Elektronen anwendbar. Vf. arbeitet daher ein Näherungsverf. aus, das die statist. Methode vermeidet. Es beruht darauf, daß man dem Pauli-Prinzip wie bei Atomen, so auch bei Molekülen durch die Forderung der Orthogonalität der Eigenfunktionen Rechnung tragen kann, wobei es bei komplizierten Molekülen im allgemeinen genügt, hierbei nur die Valenzelektronen in Betracht zu ziehen. An einigen Beispielen zeigt Vf., daß die Methode im wesentlichen zu den gleichen Ergebnissen führt wie die von Heitler u. London. (Acta physicochimica U. R. S. S. 2. 81—90. 1935. Moskau, Karpow-Inst. f. physik. Chemie.) Henneb.

B. Venkatesachar, Struktur des Kerns. Kurzer Bericht über die wichtigsten Entdeckungen auf dem Gebiete der Kernforschung. (Current Sci. 3. 407—09. März 1935. Calcutta.)
G. SCHMIDT.

P. Lukirsky und T. Zarewa, Langsame Neutronen. Wegen der Unterschiede in den Ergebnissen der Verss. der Vff. über den Einfluß der Temp. des H<sub>2</sub>-haltigen Materials auf die Aktivität des durch langsame Neutronen bestrahlten Ag u. der Verss. anderer Autoren wiederholen Vff. ihre Verss. unter den gleichen Bedingungen u. messen den Temp.-Effekt unter Benutzung verschiedener Dicken der Paraffinzylinder, die die Ag-Schicht enthalten. Die Neutronen werden vor Erreichung dieser Zylinder stark verzögert. Die Verss. werden mit 3 Zylindern von 0,8 cm, 1,0 cm u. i,7 cm Dicke ausgeführt. In allen 3 Fällen wird beim gekühlten Paraffinwachs eine Zunahme der Aktivität des Ag beobachtet, welche sich mit zunehmender Paraffindicke verringert. Die beobachteten Zunahmen betragen 45 bzw. 24 bzw. 13°/₀. Eine Aktivitätszunahme wurde nicht beobachtet, wenn die Dicke der Paraffinschicht 10 cm betrug. Die untersuchten Schichtdicken waren größer als die mittlere freie Weglänge der langsamen Neutronen (0,5 cm). Bei kleineren Dicken wird wieder eine Abnahme des Einflusses der Temp. erwartet. Die Verss. zeigen die Existenz des Temp.-Effekts u. die Absorption langsamer Neutronen durch Paraffin. Die Absorption wird stärker, wenn das Paraffin

gekühlt ist, d. h. sie nimmt mit der Geschwindigkeitsabnahme der therm. Neutronen zu. Der berechnete Wrkg.-Querschnitt der Neutronen ergibt sich unter der Annahme der Absorption durch Protonen in Paraffinwachs zu etwa 10<sup>-24</sup> qcm. (Nature, London 136. 681—82. 26/10. 1935. Leningrad, Universität.)

G. SCHMIDT.

D. P. Mitchell, J. R. Dunning, E. Segrè und G. B. Pegram, Absorption und Nachweis langsamer Neutronen. Aus den Ergebnissen der Verss. über den Einfang von Neutronen wird geschlossen, daß im allgemeinen die Einfangwahrscheinlichkeit sich umgekehrt mit der Geschwindigkeit des Neutrons ändert. Demnach müssen die verschiedenen als Neutronennachweis benutzten Rkk. in bezug auf die Geschwindigkeit empfindlich sein. Die Zertrümmerungen von B u. Li verlaufen nach den Rkk.  $B_5^{10} + n_0^1 = \text{Li}_3^7 + \text{He}_2^4$  und  $\text{Li}_3^6 + n_0^1 = \text{He}_2^4 + \text{H}_1^3$ . Vff. vergleichen die Neutronen in bezug auf die beobachtete Absorption in B, Li u. Cd. Die bei diesen Verss. benutzten langsamen Neutronen stammen aus einer Paraffinkugel von 6 cm Radius, in der sich eine RaEm-Be-Quelle befindet. Die Ergebnisse der einzelnen Absorptionsverss. werden graph. aufgetragen u. anschließend diskutiert. (Physic. Rev. [2] 48. 774—75. 1/11. 1935. Columbia University.)

T. W. Bonner und W. M. Brubaker, Zertrummerung des Lithium durch Deutonen. Vff. bestimmen die Energieverteilung der Neutronen bei der Zertrummerung des Lidurch  $0.85\cdot 10^6$  eV-Deutonen nach der Methode der Rückstoßprotonen in einer Hochdrucknebelkammer. Aus den Ergebnissen geht hervor, daß die Neutronen nach 2 Rkk. gebildet werden können:  $\text{Li}_3{}^7 + \text{H}_1{}^2 \rightarrow 2 \text{He}_2{}^4 + n_0{}^1$  u.  $\text{Li}_3{}^7 + \text{H}_1{}^2 \rightarrow \text{Be}_4{}^8 + n_0{}^1$ . Die Neutronen aus der ersten Rk. haben eine kontinuierliche Energieverteilung, während die Neutronen aus der zweiten Rk. nahezu homogen sind mit einem Energiemaximum bei  $13.3 \pm 0.5\cdot 10^6$  eV. Die mit Hilfe dieser Angaben berechnete M. von  $\text{Be}_1{}^8$  ist um  $0.3 \pm 0.75\cdot 10^6$  eV größer als die von  $2\alpha$ -Teilchen. (Physic. Rev. [2] 48. 742—46. 1/11.1935. California, Institute of Technology.)

Henry W. Newson, Die in Sauerstoff durch Deutonenbeschießung induzierte Radioaktivität. Nach der Beschießung von O oder seinen Verbb. durch  $3\cdot 10^6$  V-Deutonen ist eine induzierte Radioaktivität mit einer Halbwertszeit von 1,16 Min. beobachtet worden. Die Zertrümmerungsteilehen bestehen aus Positronen. Chem. Unterss. zeigten, daß die aktive Substanz ein F-Isotop ist. Folgende Rkk. werden daher als wahrscheinlich angenommen:  $0^{16} + D^2 = F^{17} + n^1$ ;  $F^{17} = 0^{17} + e^+$ . Ein Prod. gleicher Eigg. wird bei der Beschießung von N durch  $\alpha$ -Teilchen hervorgerufen. Die Anregungskurve für O fällt sehr stark ab u. erreicht den Nullwert bei einer Deutonenenergie von  $2\cdot 10^6$  V. Dieser Verlauf kann durch die Annahme erklärt werden, daß Energie bei dieser Rk. verschwindet, u. daß die Rk.-Energie gleich der negativen Schwellenenergie ist. Zur Prüfung dieser Annahme wird der größte Winkel zwischen der Richtung des Deutonenbündels u. der Bahnen der radioakt. Rückstoßatome gemessen. (Physic. Rev. [2] 48. 790—96. 15/11. 1935. University of California.)

- L. A. Delsasso, W. A. Fowler und C. C. Lauritsen, Protonen bei der Zertrümmerung des Lithium durch Deutonen. (Vgl. C. 1935. II. 3631.) Wird Li mit Deutonen beschossen, so treten  $\beta$ -Strahlen mit einer kontinuierlichen Energieverteilung, die sich bis zu  $10.5 \pm 1.0 \cdot 10^6$  eV erstreckt, und mit einer Halbwertszeit von  $0.5 \pm 0.1$  Sek. auf. Zur Erklärung dieser  $\beta$ -Strahlen werden folgende Rkk. angenommen: Li $_3$   $^7 + H_1$   $^2 \rightarrow$  Li $_3$   $^8 + H_1$   $^1$ ; Li $_3$   $^8 \rightarrow$  Be $_4$   $^8 + e$ . Vff. bestimmen die Reichweite u. Energie der Protonen, die die Bldg. des radioakt. Li $^8$  begleiten. Hierbei wird eine Li-Schicht so angeordnet, daß die Zertrummerungsteilchen durch eine Cu-Folie in eine Nebelkammer eintreten können, die bei einem Druck von 3 at arbeitet. Aus der aufgenommenen Reichweiteverteilung der Teilchen, die aus der Zertrummerung des Li durch 700 kV Deutonen hervorgehen, werden Reichweiten von  $31.7 \pm 0.5$  cm,  $13.8 \pm 0.7$  cm u.  $8.9 \pm 1.0$  cm für die Protonen großer Reichweite bzw. für die beiden  $\alpha$ -Teilchengruppen ermittelt. Die bei 26 cm erwartete Teilchengruppe ist vorlaufig noch nicht gefunden worden. Die Energie der Protonen dieser Reichweite würde etwa  $4.3 \cdot 10^6$  eV betragen. Falls die 26 cm-Protonen bei der Umwandlung des Li $^6$  emittiert werden, können sie die Bldg. des angeregten Li $^7$  u. die darauf folgende Emission eines  $\gamma$ -Strahls begleiten. (Physic, Rev. [2] 48. 848. 15/11. 1935. California Institute of Technology.) G.Schmidt.
- J. Starkiewicz, Uber den Wert des Absorptionskoeffizienten der harten Gammastrahlen des Radium in Beryllium. Zur Messung des Absorptionskoeff. der harten  $\gamma$ -Strahlen von Ra(B + C) in Be wird eine Strahlenquelle von 200 mg Ra, das von Pb umgeben war, benutzt. Die  $\gamma$ -Strahlen treffen auf Be-Filter, die zwischen 2 Pb-Blenden

angeordnet waren. Die aus dem Be-Filter austretende Strahlung wurde mit einem GEIGER-MÜLLER-Zähler gemessen. Aus der aufgenommenen Absorptionskurve geht hervor, daß diese Strahlung homogen ist. Der Absorptionskoeff. beträgt 0,0744 cm<sup>-1</sup>, woraus sich der Wert des Wrkg.-Querschnittes eines Elektrons zu 1,49·10<sup>-25</sup> qem ergibt. Dieser Wert stimmt mit dem nach der Klein-Nishina-Formel für die Wellenlange von 6,4 X-Einheiten berechneten überein. Für den Wrkg.-Querschnitt eines Be-Kerns ergibt sich ein Wert von 2·10<sup>-28</sup> qem. (Acta physic. polon. 4. 79—84. 1935. Warschau, Universität.)

W. H. Watson, Bemerkung über die γ-Transformation und die elektromagnetischen Felder. Kurze Definition des Begriffes der γ-Transformation sowie Anwendung dieser γ-Transformation auf die Theorie der elektromagnet. Differentialformen. Hierbei zeigt sich, daß die γ-Transformation freien Magnetismus hervorruft. (Physic. Rev. [2] 48. 776. 1/11. 1935. Montreal, Canada, Mc Gill University.)

Arthur E. Ruark und Lee Devol, Theorie der radioaktiven Schwankungen. Es werden die Formeln für die Grundschwankungen jeder Substanz in einer Strahlungsquelle, die mehrere Glieder einer radioakt. Reihe enthält, bestimmt. Aus den Berechnungen ergibt sich, daß die Schwankungen des ursprünglichen u. des Zerfallsprod. gekoppelt sind. (Physic. Rev. [2] 48. 772. 1/11. 1935. University of North Carolina.)

H.-J. Born, Der Heliumgehalt nicht a-strahlender Mineralien und seine Deutung. Unter den Mineralgruppen, die He enthalten, ohne daß bei ihnen eine α-Strahlung nachgewiesen werden kann, befinden sich gewisse Be-Minerale, vor allem der Beryll selbst, u. manche Alkalihalogenide, vor allem der Sylvin. Verglichen mit dem He-Geh. n. radioakt. Minerale sind die in den genannten Mineralgruppen beobachteten He-Mengen zwar sehr klein. Sicher sind sie aber größer, als daß sie von den geringen radioakt. Beimengungen herrühren könnten. Aus den Verss. zur Klarung des eingangs geschilderten Befundes geht hervor, daß die He-Produktion im Beryll von Umweltbedingungen abhangt. Die He-Produktion wird durch von außen kommende y-Strahlen angeregt; sie muß also von der Nachbarschaft radioakt. Gesteine u. Minerale abhängen, außerdem von dem Betrage der durchdringenden Höhenstrahlung, die das Mineral trifft, also von der Tiefe seines Fundortes unter der Erdoberfläche u. endlich von seinem geolog. Alter. Die Anregung durch  $\gamma$ -Strahlen erfolgt nach der Rk. Be<sub>4</sub><sup>8</sup> +  $\gamma$  + Be<sub>4</sub><sup>8</sup> +  $n_0$ <sup>1</sup>. Nach WALKE ist das aus dem Be,9 in der obigen Weise entstandene oder schon primär in dem Be enthaltene Be $_4$ <sup>8</sup> als solches noch existenzfähig, zerfällt aber in 2 He-Atome, wenn es von  $\gamma$ -Quanten getroffen wird. Die Erklärung des He-Geh. bei der zweiten Gruppe der nicht α-strahlenden Mineralien gelang in Verb. mit Unterss. über anomale Mischkrystallbldg. Es war gefunden worden, daß KCl u. NaCl beim Auskrystallisieren aus Pb-haltigen, wss. Lsgg. das Pb nahezu quantitativ aus der Lsg. mitnehmen. Für die He-haltigen Alkalihalogenide wird eine andere Entstehungsursache als ihre unmittelbare Bldg. aus dem eindunstenden Meere angenommen. Ein primares Steinsalz enthält nur verschwindend wenig He. Der Sylvin dagegen ist an zahlreichen Stellen sekundar gebildet aus Kainit u. vor allem aus Carnallit durch Umsetzung mit eindringenden Salzlsgg., die verhältnismäßig arm an Mg waren. Es zeigte sich, daß auch das Steinsalz, wenn es He-haltig war, sicher spaterer Einw. von Salzlaugen ausgesetzt war. Aus diesen Tatsachen konnte geschlossen werden, daß die Tiefenwasser so reich an RaD waren, daß ein hoher He-Geh. der skundaren Salze verständlich wird. Die Feststellungen des Ra-Geh. deutscher Tiefenwasser in Abhängigkeit vom Geh. an Ca u. Li legen die Vermutung nahe, daß das Ra durch Auslaugung des von dem W. bespülten Gesteins aufgenommen wurde. Es ist ferner verständlich, daß je nach dem Salzgeh. die Auslaugung begünstigt oder verhindert, je nach der Veränderung des Salzgeh. bei der Wanderung der Wässer Wiederausfällung des Ra u. Anreicherung in verschiedenen Sedimenten erfolgen kann. (Naturwiss. 24. 73-76. 31/1. 1936. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Institut f. Chemie.) G. SCHMIDT.

B. Groß, Zur Analyse der Ultrastrahlung. (Physik. Z. 37. 12—18. 1935. — C. 1936. I. 2032.)
G. SCHMIDT.

Erich Regener, Neues von der Ultrastrahlung. Allgemeine Darst. der Verss. über die Intensitätszunahme der Höhenstrahlung mit der Höhe. Folgende Erscheinungen werden behandelt: Absorption der Höhenstrahlen durch Pb-Platten, Strahlenschauer sowie die Intensitätsabnahme am Äquator. (Umschau Wiss: Techn. 39. 991—93. 8/12. 1936. Stuttgart.)

- H. J. Walke, Positive und negative Ionen bei der primären Hohenstrahlung. Die Ost-Westasymmetrie der Höhenstrahlung u. ihr Ansteigen mit zunehmender Höhe wird in der Weise erklärt, daß es sich bei der Höhenstrahlung um eine nicht im Gleichgewicht befindliche Primarstrahlung handelt, die hauptsächlich positiv geladen ist. Die Strahlung besteht wahrscheinlich aus Protonen, die übrige Primarstrahlung zu gleichen Teilen aus Positronen u. Elektronen. Die Existenz einer solchen positiv geladenen Strahlung würde bedeuten, daß im interstellaren Raum ein Vorherrschen von Ionen eines Vorzeichens vorliegt, was große Potentialdifferenzen zwischen wenig voneinander entfernten Punkten nach astronom. Maßstab hervorrufen würde. Durch Beobachtungen interstellarer ionisierter Ca-Nebel ist festgestellt worden, daß solche Potentialdifferenzen nicht auftreten. Aus diesen Beobachtungen geht hervor, daß die gleiche Anzahl von positiven u. negativen Ladungen im Höhenstrahlenbündel vorhanden ist. Es werden die Folgerungen der Annahme beschrieben, daß die Emission von Ionen eines Vorzeichens aus Sternen u. anderen Himmelskörpern größer ist als die Zahl der Ionen des anderen Vorzeichens. Fur die azimutale Asymmetrie muß eine andere Erklärung als die einer sich nicht im Gleichgewicht befindenden positiven Komponente gefunden werden. (Nature, London 136. 681. 26/10. 1935. Berkeley, University of California.)
- Richard L. Doan, Schwankungen der Höhenstrahlenionisation, die von mehreren Registrierapparaten am gleichen Ort aufgezeichnet werden. (Vgl. C. 1936. I. 1180.) Der graph. Vergleich der Intensitätsschwankungen der Höhenstrahlen am gleichen Ort wird während einer Vers.-Dauer von 10 Wochen gewonnen. Der Barometereffekt, der aus den Angaben der einzelnen App. berechnet wird, liegt in der Größenordnung von  $1-2^{0}/_{0}$  pro em Hg. Eine ausgesprochene Zunahme der Ionisation wird während des Regens beobachtet, was der  $\gamma$ -Strahlung aus akt. Ndd., die aus der oberen Atmosphäre mit den Regentropfen mitgeführt werden, zugeschrieben wird. Eine Analyse der Stoßverteilung zeigt, daß die Ionisationsstöße in rein zufälliger Folge auftreten. (Physic. Rev. [2] 49. 107-22. 15/1. 1936. Univ. of Chicago.)
- C. G. Montgomery und D. D. Montgomery, Über die Schauer von Strahlen, die Höhenstrahlenionisationsstöße hervorrufen. (Vgl. C. 1935. II. 971.) Vff. leiten einen Ausdruck für die Wahrscheinlichkeit ab, daß ein Schauer mit einer bestimmten Anzahl von Strahlen eine Reihe von Geiger-Müller-Zählern entlädt. Dieser Ausdruck wird experimentell geprüft durch Beobachtung der Stöße der Ionisation in einer Ionisationskammer u. der gleichzeitig auftretenden Entladungen von 3 Zählern, die sich unter der Kammer befinden. Es wird darauf hingewiesen, daß kein schaffer Unterschied zwischen kleinen Schauern, wie sie in den Nebelkammern beobachtet werden, u. den sehr großen Schauern, die die Stöße in den Ionisationskammern hervorrufen, besteht. (Physic. Rev. [2] 48. 786—89. 15/11. 1935. Swarthmore, Bartol Research Foundation.)
- J. E. Morgan und W. M. Nielsen, Schauererzeugung in geringen Dicken von Blei und anderen Elementen. Die zunehmende Häufigkeit der Schauerkoinzidenzen mit zunehmenden Pb-Dicken über einer Anordnung von GEIGER-MÜLLER-Zählern wird im allgemeinen als eine lineare Funktion der Pb-Dicke über solchen Zählern betrachtet. Vff. beobachten die Erzeugung von Schauern durch geringe Schichtdicken über den Zählern. In den Ergebnissen wird die beobachtete Zunahme der Zählungen pro Zeiteinheit als eine Funktion der Schichtdicke aufgetragen. Es wird eine angenähert lineare Beziehung zwischen der Zunahme der Koinzidenzen u. der Schichtdicke für 2 Teilchenkoinzidenzen gefunden. Diese Ergebnisse beziehen sich nur auf Verss. mit Pb-Schichten. Die Beobachtungen an anderen Substanzen (C, Al, Cu, Sn) zeigen, daß die Abweichung von der Linearität für Dreifachkoinzidenzen eine Funktion der Kernladungszahl des betreffenden Elementes ist u. daß für Elemente mit geringer Kernladungszahl die Zunahme der Zählungen pro Zeiteinheit nahezu eine lineare Funktion der Schichtdicke ist. (Physic. Rev. [2] 48. 773—74. 1/11. 1935. Durham, W. C., Duke University.)
- S. Ziemecki, Steinsalzabsorption der Höhenstrahlen. Bei der Unters. der Durchlässigkeit von Steinsalz in bezug auf die Höhenstrahlung wurde ein KOLHÖRSTER-Elektrometer benutzt. Die Verss. ergeben, daß Steinsalz für Höhenstrahlen durchlässiger ist als W. Für den Koeff. der Massenabsorption wird ein Wert von 0,72·10<sup>-3</sup> g<sup>-1</sup> qem gefunden. Beobachtungen in tiefen Steinsalzminen ergaben eine merkliche Konstanz der Restionisation, welche sich nicht mit der Annahme vereinbaren

läßt, daß die Ausschläge der Meßapparatur bei Höhenstrahlunterss. statist. Charakter besitzen. Die Ausschläge werden demnach durch äußere Wrkgg., zum Teil durch Teilchenschauer, hervorgerufen. (Acta physic. polon. 4. 183—93. 1935. Warschau, Landwirtschaftliche Hochschule.)

G. SCHMIDT.

Wilhelm Frenzel, Neue Versuche über sogenannte "Erdstrahlen". Es werden die Erscheinungen untersucht, die bisher mit der Annahme von noch unbekannten, aus dem Boden kommenden Strahlungen von biolog. Wrkg. erklärt wurden. Der Einfluß der Erdstrahlen auf den Pflanzenwuchs, sowie die Ausbldg. von Reizstreifen werden beschrieben. Anschließend wird der angebliche Zusammenhang zwischen Erdstrahlen u. Krebs, sowie die Abschirmung gegen Krebs besprochen. Kontrollverss. liefern keinerlei Anhaltspunkte dafür, daß die Reizzonen krebsbegünstigend wirken. (Umschau Wiss. Techn. 39. 995—97. 8/12. 1935.)

G. SCHMIDT.

Irving Langmuir und J. Bradshaw Taylor, Strahlung und Absorption von Energie durch Wolframdrähte bei niedrigen Temperaturen. Die bisher bestehenden Tabellen über die Beziehung zwischen dem Wattverbrauch u. der Temp. von W-Drähten beruhen bei kleinen Tempp. nicht auf direkter Messung, sondern sind aus Emissionsdaten berechnet. Da für andere im Gange befindliche Unterss. Werte hierüber mit größter Genauigkeit verlangt wurden, haben Vff. die Strahlung von W-Drähten bei niedrigen Tempp. u. die Absorption der von den Gefäßwänden rückgestrahlten Energie direkt experimentell bestimmt. Für einen Draht von der Temp.  $T_F$  in einem Gefäß von der Temp.  $T_B$  ist die herauskommende Strahlung die Differenz aus der ausgesandten  $W_R$  u. der absorbierten  $W_A$ . Für Werte von  $T_F$  zwischen 225 u. 580° K u.  $T_B$  zwischen 77 u. 473° K gelten nach den Messungen der Vff. die empir. Formeln:

 $\begin{array}{l} \log W_R = 83,7105 - 100 + 5,332 \log T_F \\ \log W_A = 83,7105 - 100 + 4,462 \log T_B + 0,87 \log T_F \,. \end{array}$ 

Der Widerstand R des Drahtes in demselben Bereich läßt sich darstellen durch:  $\log R = 91,7123 - 100 + 1,23 \log T_F$ . Strom, Spannung, Widerstand u. ausgestrahlte Energie werden als Funktion der Temp. in Tabellen gegeben. (J. opt. Soc. America 25. 321—25. 1935. Gen. Electr. Comp., Res. Labor.)

KOLLATH.

Georg Joos und Wolfgang Finkelnburg, Kontinuierliche Spektren. I. Fortschrittsbericht über die Veröffentlichungen bis etwa Mitte 1935: Echte Kontinua (Bremsspektren; Ionisierungsspektren; Dissoziationskontinua) u. statist. Kontinua. (Physik regelmäßig. Ber. 4. 35—46. 1936. Göttingen, II. Physikal. Inst. d. Univ.; Karlsruhe, Inst. f. theoret. Physik d. Techn. Hochsch.)

F. C. Chalklin, Elektronenbanden von festem Kupfer, Nickel, Kobalt und Eisen. Bei Unterss. der weichen Röntgenstrahlen der Elemente Cu, Ni, Co u. Fe wurden Elektronenbanden beobachtet, die der L-Serie angehören. Die  $L_{\alpha}$ -Linie erschien mit starker Intensität. Auf der langwelligen Seite der Linie zeigte sich eine langsam abfallende Schwärzung, die bis zur Linie  $L_{\eta}$  reichte. Die Wellenlängendifferenz zwischen dem stark ausgeprägten Maximum der Bande u. dem Ende ist für Cu 1,21 Å, entsprechend einer Energiedifferenz von 77,5 e·Volt. Ni, Co u. Fe ergeben Werte von der gleichen Größenordnung. (Nature, London 135. 998. 1935. London, Univ. College.)

Wendell B. Steward und Harald H. Nielsen, Das ultrarote Absorptionsspektrum von Germaniumhydrid. Ausführliche Arbeit zu der C. 1936. I. 2289 referierten kurzen Mitt. Abweichend von dieser geben die Vff. jetzt an, folgende (nach Intensitäten geordnete) ultraroten Absorptionsgebiete gefunden zu haben: bei  $4,74\,\mu$  (2110 cm $^{-1}$ ),  $10,7\,\mu$  (934 cm $^{-1}$ ),  $3,4\,\mu$  (2922,7 u. 3031 cm $^{-1}$ ),  $2,3\,\mu$  (4300 cm $^{-1}$ ), sowie ein viel schwächeres Absorptionsmaximum bei ca. 5,7  $\mu$ . Die Gebiete bei 3,4, 4,74 u. 10,7  $\mu$  werden mit hoher Dispersion (Prismen-Gitterspektrometer); 2 Stufengitter mit 4800 bzw. 800 Linien je Zoll) untersucht u. die erhaltenen Spektrogramme u. wichtigsten Rotationslinien mitgeteilt. Durch Vergleich jener Absorptionsgebiete mit den UR-Spektren von CH<sub>4</sub> (vgl. das folgende Ref.) u. SiH<sub>4</sub> ergibt sich für erstere die Schwingungszuordnung  $v_3,\,v_4,\,v_1+v_4$  u.  $v_3+v_4$  (das Absorptionsgebiet bei 3,4  $\mu$  besteht aus 2 übereinandergreifenden Banden mit Maxima bei 2922,7 bzw. 3031,0 cm $^{-1}$ ), 2  $v_3$  u.  $v_2+v_4$ . Aus den gemessenen Abständen zwischen den Rotationslinien der beiden opt.-akt. Grundschwingungsbanden  $v_3$  u.  $v_4$  berechnen die Vff. nach der Methode von Dennison u. Johnston (C. 1935. I. 2315) das Trägheitsmoment von GeH<sub>4</sub> zu 7,0·10<sup>-40</sup> g·qcm, sowie die Kernabstände Ge-H=1,37 u. H-H=2,06 Å. Vff. betonen aber, daß die Struktur der Bande  $v_4$  bei 10,7  $\mu$  so unregelmäßig u. ihre Linien-

abstände so zweifelhaft sind, daß jenen Werten eine große Unsicherheit anhaftet. Um den Ursprung der beobachteten komplizierten Strukturen zu ermitteln, ist es wünschenswert, die Banden aller Tetraedermoll. XH<sub>4</sub> bei viel tieferen Tempp. zwecks Ausschaltung der höheren Schwingungen erneut zu untersuchen. (Physic. Rev. [2] 48. 861—64. 1/12. 1935. Ohio, State Univ., MENDENHALL Lab. of Physics.)

Alvin H. Nielsen und Harald H. Nielsen, Die ultraroten Absorptionsbanden von Methan. Cooleys (Astrophysic. J. 62 [1925]. 73) Messungen der beiden Grundschwingungsrotationsbanden des CH, bei 3,3 u. 7,7  $\mu$  werden mit größerer Dispersion (Prismen-Gitterspektrograph, 2 Woodsche Strichgitter mit 3600 bzw. 2000 Linien je Zoll) wiederholt. Ferner werden die Kombinationsbanden  $\nu_1 + \nu_4$  u.  $\nu_3 + \nu_4$  bei 2,3  $\mu$ (4218 bzw. 4315 cm<sup>-1</sup>) mit einem Strichgitter mit 4800 Linien je Zoll in der 2. Ordnung ausgemessen. Das durch Auftropfen von dest. W. auf chem. reines Aluminiumcarbid erzeugte CH4 wird durch fraktionierte Dest. in die evakuierten Absorptionszellen von 2 bzw. 6 cm Lange (letztere für die Kombinationsbanden) übergeführt u. auf Atmosphärendruck gebracht; die Zellen besitzen Fenster aus poliertem Steinsalz. Ergebnisse: Wahrend in der Bande bei 3,3 \u03c4 nichts wesentlich Neues beobachtet wird, zeigt sich in der Bande bei 7,7 \u03c4 eine etwas kompliziertere Rotationsstruktur als COOLEY gefunden hat. Viele seiner Linien werden in Gruppen von eng benachbarten Komponenten aufgel., wobei deren Abstand innerhalb einer Gruppe mit der von der Bandenmitte aus gezählten Nummer der Linie zuzunehmen scheint. Die beiden Kombinationsbanden werden wenigstens zum Teil aufgel. u. scheinen Linienabstände von 5,3 bzw. 13,5 μ aufzuweisen. Die beobachtete komplizierte Struktur der 7,7 μ-Bande könnte auf Übergängen zwischen höheren Schwingungszuständen beruhen oder mit der Konvergenz der Linien in den Banden zusammenhängen; eine sichere Deutung wird nur auf Grund neuer Messungen bei tieferen Tempp. möglich sein (vgl. vorst. Ref.) (Physic. Rev. [2] 48. 864-67. 1/12. 1935. Ohio, State Univ., MENDENHALL Lab. of Physics.) Zeise.

Manfred Johnston und David M. Dennison, Die Wechselwirkung zwischen Schwingung und Rotation für symmetrische Moleküle. Ausführliche Arbeit zu der C. 1935. I. 2315 referierten Mitteilung. Nach TELLER kann man die Schwingungen eines mehratomigen Mol. mit den Bewegungen auf einer langsam rotierenden Drehscheibe vergleichen, wobei durch die Rotation eine CORIOLIS-Kraft eingeführt wird, die ihrerseits wieder einen Energiebeitrag liefert. Dieser ist gewöhnlich infolge der Kompensation der von den einzelnen Atomen gelieferten Anteile sehr klein (von 2. Ordnung). Dagegen entsteht für entartete Schwingungen (jede solche Schwingung entspricht 2 oder mehr harmon. Bewegungen von gleicher Frequenz, die senkrecht zueinander erfolgen u. die für jedes Atom eine kreisförmige oder ellipt. Bewegung resultieren lassen) eine mittlere CORIOLIS-Kraft, die der Winkelgeschwindigkeit der "Drehscheibe" proportional ist. Die Schwingungen erzeugen so einen zusätzlichen ("inneren") Drehimpuls, der in axialsymm. Moll. wie CH<sub>3</sub>Cl usw. den Betrag  $p = \xi h/2 \pi$  u. in kugelsymm. Moll. den Betrag  $p = V l (l + 1) \varepsilon h/2\pi$  hat. Die Große  $\varepsilon$  ist für den Abstand zwischen den Rotationslinien einer Bande bestimmend u. hangt von den relativen Dimensionen, Massen u. Kraftkonstanten des Mol. im gegebenen Schwingungszustand ab. Eine in Anlehnung an Teller in 1. Näherung durchgeführte Rechnung ergibt für den Abstand in axialsymm. Moll.  $\Delta v = [(1-\xi)/C - 1/A] h/4 \pi^2$  u. in kugelsymm. Moll.  $\Delta v =$  $(1-\xi)h/4\pi^2A$ , wenn A, B, C die Hauptträgheitsmomente bezeichnen (im 1. Falle ist A=B, im 2. Falle A=B=C). Vff. berechnen den inneren Drehimpuls u.  $\xi$  für die  $\perp$ -Schwingungen in Moll. vom Typus YX<sub>3</sub>, ZYX<sub>3</sub> u. YX<sub>4</sub>. Das Tragheitsmoment C der Methylhalogenide ergibt sich hierbei zu 5,61 (CH<sub>3</sub>F), 5,35 (CH<sub>3</sub>Cl), 5,44 (CH<sub>3</sub>Br) u. 5,44  $\pm$  10<sup>-40</sup> (CH<sub>3</sub>J). Für CH<sub>4</sub> ergibt sich  $A=5,47\cdot10^{-40}$  u. für die Linienabstande in den Kombinationsbanden  $\nu_1 + \nu_4$  u.  $\nu_3 + \nu_4$  5,4 cm<sup>-1</sup> bzw. 5 h/16  $\pi^2$  A = 12,6 cm<sup>-1</sup>, im Einklang mit den Messungen. (Physic. Rev. [2] 48. 868—83. 1/12. 1935. Univ. of Michigan.)

C. Manneback, Berechnung der Grundschwingungsfrequenzen eines ebenen regelmäßigen Moleküls vom Typus X<sub>6</sub>Y<sub>6</sub> mit hexagonaler Symmetrie. Unter der Voraussetzung unendlich kleiner (harmon.) Schwingungen, wird — so allgemein als nur möglich — das Schwingungsproblem eines ebenen, regelmäßigen hexagonal symm. Mol. zu lösen versucht. Die Lsg. erfolgt nach der Methode der "symm. Koordinaten", deren Idee auf Brester zurückgeht, mit Hilfe von 34 Parametern, durch welche man die Potentialfunktion dieses Systems darstellen kann. (Ann. Soc. sci. Bruxelles. Ser. B. 55. Nr. 2. 129—59. 1935. Louvain, Inst. de Physique de l'Univ.)

Otto Grabowsky, Lichtabsorption in Lösungen. Theoret., Meßmethodik, Anwendungen. (Pharmaz. Ztg. 81. 75—77. 96—99. 18/1. 1936. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Chemie.)

KUTZELNIGG.

Max G. E. Cosyns, Ein neues Polarisationsphänomen. Wird parallel zu einem Metallspiegel im Vakuum ein Metalldampfstrahl (Ag, Al) vorbeigeführt, so daß er nur von Molckeln getroffen werden kann, die infolge von Zusammenstößen nach außen gestreut werden, so überzieht er sich mit einem dünnen Film, dessen Stärke wahrscheinlich weit weniger als 10<sup>-7</sup> g/qem beträgt, der aber, im Gegensatz zu dem unbehandelten Spiegel, auf senkrecht einfallendes Licht eine starke Polarisationswrkg. ausübt. (Nature, London 137. 70. 11/1. 1936. Brüssel, Fondat. Méd. Reine Elisabeth, Physikal. Lab.)

G. Bruhat und L. Weil, Drehung der Polarisationsebene durch schräge Krystallbrechung. (Bull. Soc. franç. Mineral. 58. 294—313. 1935. — C. 1935. II. 1663.) GOTTFR.

N. Riehl, Über die Stabilität des Lenardschen Leuchtzentrums bei Zinksulfid. Die Erregbarkeit von Zinksulfidphosphoren durch α-Strahlen nimmt im Verlaufe von mehreren Jahren spontan ab. Diejenigen Prāparate, die anfangs die hochste α-Strahlensensibilität zeigten, altern durchschnittlich am raschesten. Erhitzen auf 500° macht die Alterung nur zu einem geringen Teile rückgängig. — Die Phosphorescenz von Willemit u. Rubin wird durch Erhitzen auf 1000° u. rasches Abkühlen sehr verstärkt. Die verhältnismäßig geringe, aber durch Millionen von Jahren erhaltene Phosphorescenzfähigkeit von Mineralien dürfte mit deren extrem langsamen Alterung zusammenhängen; die Zentren befinden sich dann nahe oder vollkommen im Gleichgewichtszustand. Dagegen sind die Zentren in rasch gekühlten Prāparaten instabil; ihr Luminescenzvermögen geht stark zurück, anscheinend aber nicht auf Null. (Ann. Physik [5] 24. 536—42. 1935. Berlin, Degea A.-G.)

Herbert Haberlandt, Berta Karlik und Karl Przibram, Zur Fluorescenz des Fluorits. III. Das Linienfluorescenzspektrum. (II. vgl. C. 1934. II. 1899.) Die Linienfluorescenzspektren von 10 verschiedenen Fluoriten, von 3 Yttrofluoriten, einem Yttrocerit u. von verschiedenen synthet. mit seltenen Erden aktivierten Fluoriten werden mitgeteilt. Bei einem Fluorit von Ost-Turkestan u. einem von Cornwall werden die Linien durch Ra-Bestrahlung verstärkt. (S.-B. Akad. Wiss. Wien Abt. IIa. 144. 77—83. 1935. Wien, Inst. f. Radiumforschung.)

Herbert Haberlandt, Berta Karlik und Karl Przibram, Zur Fluorescenz des Fluorits. IV. Über einen Urannachweis in Fluoriten und über die Tieftemperaturfluorescenz. (III. vgl. vorst. Ref.) Während die durch Eu verursachte blaue, die rote u. die durch Yb verursachte gelbgrüne Tieftemp.-Fluorescenz nach dem Glühen verschwinden, bleibt auch nach heftigem Glühen eine grünlich-bläuliche Fluorescenz, die dem Uzuzuordnen ist u. aus deren Stärke der U-Geh. des Fluorites abgeschätzt werden kann.— Die gelbgrüne Tieftemp.-Fluorescenz des Yb tritt um so häufiger u. dominierender auf, je näher der Fluorit an saurem Eruptivgestein vorkommt. — Die Beobachtungen deuten auf eine verschiedene relative Konz. des Yb u. Eu in Fluoriten verschiedenen Vork. (S.-B. Akad. Wiss. Wien Abt. IIa. 144. 135—40. 1935.) Kutzelnige.

Karl Przibram, Zur Fluorescenz des Fluorits. V. Über die Fluorescenz des Europiumdichlorids und über Alkalihalogenid-Europiumphosphore. (IV. vgl. vorst. Ref.) Reines EuCl. fluoresciert lebhaft cyklamenfarben. Im Fluorescenzspektrum tritt eine Bande im Blau von ganz ähnlicher Lage wie die bekannte Fluoritbande auf, ferner eine ziemlich scharfe, linienartige Bande bei 690 mu u. eine verwaschene rote, deren Lage der roten Fluoritbande entspricht. Somit ist bewiesen, daß die blaue Fluoritbande dem zweiwertigen Eu zukommt u. für die rote wird es wahrscheinlich gemacht. — Eu läßt sich auch in Alkalihalogenide fluorescenzfähig einbauen. Reinstes, durch Umkrystallisieren von einer schwachen roten Fluorescenz befreites NaCl wurde aus seiner Lsg. gemeinsam mit EuCl3 eingedampft. Nach der Ra-Bestrahlung erscheint eine rote Bande. Erhitzt man die Praparate, so geben sie, auch ohne Ra-Bestrahlung, die blaue Bande. (Die Fluorescenz ist noch bei beginnender Rotglut deutlich.) Die Alkalifluoride gaben die blaue Fluorescenz auch nach dem Erhitzen auf Rotglut nicht, die Chloride gaben sie nach dem Erhitzen auf 260°, die Bromide u. Jodide nach dem Erhitzen auf 200°. Die leichte Red. des Eu in Alkalihulogeniden dürfte mit Komplexbldg. zusammenhängen. Das Maximum der blauen Bande andert seine Lage mit dem Grundmaterial nur wenig. - Wahrend die blaue Bande nicht nachleuchtet, hat die rote eine Nachleuchtdauer der Großenordnung 10<sup>-3</sup> Sek. Nach Ra-Bestrahlung zeigen die Praparate

eine lebhafte blaue Thermoluminescenz. — Das Auftreten der blauen Bande in NaCl ermöglicht einen empfindlichen Nachweis des Eu (Grenzkonz. unter 10<sup>-6</sup>, Erfassungsgrenze 10<sup>-3</sup>  $\gamma$ .) (S.-B. Akad. Wiss. Wien Abt. IIa. 144. 141—49. 1935.) KUTZ.

K. Obenauer, Über die Änderung der Luminescenzfarbe auf frischen Spaltflächen des Kalkspates. An einer Kalkspatdruse aus dem Idar-Obersteiner Melaphyrgebiet wurden folgende Beobachtungen gemacht: Die Spaltflächen größerer skalenocdr. Krystalle leuchten zum Teil himbeerrot, zum Teil rosaweißlich. Die letztgenannte Luminescenzfarbe verschwindet aber, sobald an den betreffenden Stellen frische Spaltflächen hergestellt werden. (Zbl. Mineral., Geol., Paläont., Abt. A. 1935. 357—61. Bonn, Univ., Mineralog.-petrograph. Inst.)

Jean Bouchard, Allgemeine Betrachtungen über das Fluorescenzvermögen und Forschungsarbeiten über das Fluorescenzvermögen in Abhängigkeit von der Konzentration. (Vgl. C. 1935. I. 3252.) Nach einer allgemeinen Darst. der Fluorescenzgesetze wird das Gesetz von PERRIN auf experimentellem Wege geprüft. An Uranin ergibt sich unter Benutzung des Fluorometers von Perrin übereinstimmend in 1/10-n. NaOH-, 1/10-n. KOH- u. 1/10-n. K2CO3-Lsg., daß die Fluorescenzintensität bei sehr geringen Konzz. einen gleichbleibenden Wert zeigt, darüber innerhalb eines Bereiches von 0,65·10-3 bis  $7\cdot 10^{-3}$  g/ccm dcm Perrinschen Gesetz  $\Phi=\Phi_0\,e^{-k\,c}$  gehorcht ( $\Phi=$  spezif. Fluorescenzvermögen, k u.  $\Phi_0$  zwei Konstanten u. c= Konz.). Darüber hinaus machen sich Einflüsse der Assoziation bemerkbar, die ein Umbiegen der Geraden verursachen. Der gleichbleibende Wert zu Beginn der Kurve erklärt sich nach dem Vf. aus Meßfehlern des Fluorometers. Der sogenannte Abschwächungskoeff. k ergibt sich aus den Messungen zu 488, aus einer anderen Vers. Serie mit einem modifizierten Fluorometer nach Jobin u. Yvon, mit Messung senkrecht zum Erregerstrahl, gut übereinstimmend zu 500. Bei der Unters. der Abhängigkeit des Fluorescenzvermögens von dem pH-Wert der Lsg. ergaben Vergleichsverss., daß die Natur des Saurc- bzw. Basenions keine Rolle spielt. Bei pH = 10 zeigt sich ein Maximum der Fluorescenz, während nach beiden Sciten immer schnellerer Abfall stattfindet, bis die Fluorescenz unterhalb pH = 5,5 u. oberhalb  $p_H=13.5$  unmeßbar klein wird. Dies Verh. wird aus der Säurenatur  $AH_2$  des Fluoresceins abgeleitet u. das Ion A" als der eigentliche Fluorescenzträger angesehen. Aus den Zahlen ergibt sich weiterhin, daß der Abschwächungskoeff. mit sinkendem pH abnimmt — u. zwar ist log k eine lineare Funktion von pH innerhalb  $6>p_{\rm H}>12$ , wobei das Perrinsche Gesetz innerhalb des Bereiches  $6>p_{\rm H}>13$ erfüllt ist. (J. Chim. physique 33. 51-71. 25/1. 1936. Dijon, Univ., Labor. f. allgem. Physik.)

M. P. Mongeot, Die Fluorescenz der Zwischenprodukte und der synthetischen organischen Farbstoffe. Nach einer eingehenden Darst. der Theorie der Luminescenz folgt eine Zusammenstellung der wichtigsten fluorescierenden Farbstoffe u. Zwischenprodd. Schließlich werden die Anwendungsmöglichkeiten besprochen (analyt. Verff., rasche Identifizierung, Leuchteffekte in Theatern usw., Kombinierung mit Leuchtröhren). (Rev. gen. Matières colorantes Teinture, Impress. Blanchiment Apprèts 40. 1—11. Jan. 1936. Etablissements Kuhlmann.)

O. Viktorin, Über die ultraviolette Strahlung bei chemischen Reaktionen. (Chem. Listy Vedu Prumysl 29. 245—49. 1935. — C. 1936. I. 21.)

R. K. MULLER.

Linus Pauling und L. O. Brockway, Die Methode der radialen Verteilung zur Interpretierung von Elektronenbeugungsaufnahmen gasformiger Moleküle. Bisher wurden die Elektronenaufnahmen gasformiger Moll. derart ausgewertet, daß für eine Anzahl von angenommenen Molekülmodellen die Intensitätsverteilung berechnet u. mit der experimentell beobachteten verglichen wurde. In Anlehnung an die von Zernicke u. Prins sowie von Warren u. Gingrich für die Auswertung von Rontgendiagrammen von Fil. entwickelte Methode der radialen Intensitätsverteilung entwickeln die Vff. Gleichungen für die Auswertung von Elektronenbeugungsaufnahmen gasformiger Moll., die von denselben Grundsätzen ausgehen. Mittels der gefundenen Gleichungen wurden für eine Reihe gasformiger Moll. vom Typus McX<sub>2</sub>, MeX<sub>3</sub> u. MeX<sub>4</sub> die Abstände Me—X, X—X u. der Winkel neu berechnet. In dieser Reihenfolge wurden die folgenden Werte erhalten:  $CF_4$  1,335 Å, 1,369 Å. —;  $SiF_4$  1,527, 1,565, —;  $CCl_4$  1,74, 1,749, —;  $SiCl_4$  1,963, 2,005, —;  $GeCl_4$  2,070, 2,073, —;  $SnCl_4$  2,295, 2,303, —;  $FF_3$  1,47, 2,41, 110°;  $FCl_2$  1,98, 3,08, 102°;  $AsF_3$  1,70, —, —;  $AsCl_3$  2,13, 3,43, 107°;  $CH_2Cl_2$  (1,73), 2,935, —;  $CHCl_3$  (1,77), 2,931, —;  $Cl_2O$  1,65, 2,86, 120°;  $ClO_2$  1,53, 2,85, 137° u.  $SO_2$  1,43, 2,56, 127°. (J. Amer. chem. Soc. 57, 2684—92. Dez. 1935. Pasadena, Kalifornien.)

\* F. Kirchner und H. Lassen, Über eine neue Interferenzerscheinung beim Durchgang schneller Elektronen durch Krystalle. Dünne Ag-Schichten, die bei höherer Temp. (200°) auf Steinsalz aufgedampft wurden, zeigten einen neuen Typus von Krystallgitterinterferenzen. Am Rande des nullten Hauptmaximums lösten sieh die Interferenzpunkte in Kreuze auf, deren Enden irrationalen Gitterpunkten entsprechen. Die Deutung dieser Erscheinung erfolgt mittels des reziproken Gitters u. der EWALDschen Ausbreitungskugel, bzw. mittels der elementaren Konstruktion des Flächengitterinterferenzbildes als eine Flächengitterwrkg. der Oktaederebenen von sehr kleinen Kryställehen. Die Flächengitterinterferenzkreuze traten auch bei Reflexionsaufnahmen an sehr dünnen Ag-Schichten auf. Hieraus wird der Schluß gezogen, daß die Interferenzen bei der Durchstrahlung von vielen kleinen Ag-Kryställchen entstehen, die mit ihrer Würfelkante parallel zu den Würfelkanten des Steinsalzkrystalls liegen. Mit wachsender Schichtdicke verschwinden die Interferenzkreuze. (Ann. Physik [5] 24. 113—23. Okt. 1935. Köln, Inst. f. techn. Physik.)

J. A. Darbyshire und E. R. Cooper, Elektronenbeugung an Metallkrystallen und an Glimmer. Durch Auffangen der Oxydhaut von geschmolzenen Metallen (Cd, Zn, Bi) auf eine Drahtschleife werden Filme hergestellt (s. auch C. 1935. I. 1497), in denen sich auch Krystalle der Metalle selbst befinden. Bei der Durchstrahlung mit schnellen Elektronen treten neben den Debye-Scherrer-Ringen des Oxyds auch Punktdiagramme der Metallkrystalle auf. Die Ausbreitung dieser Punktdiagramme über einen großen Winkelbereich wird durch eine Störung des Krystallgitters erklärt. Verbotene Reflektionen werden gefunden u. aufeinanderfolgenden Reflektionen an den Krystallen eines Krystallaggregates zugeschrieben. Auch Punktdiagramme, die bei der Durchstrahlung von gebogenen Glimmerblättechen erhalten werden, führen zu dem Schluß, daß diese Punktdiagramme hauptsächlich durch eine Störung des streuenden Krystallgitters erzeugt werden. (Proc. Roy. Soc., London. Ser. A. 152. 104 bis 123. 15/10. 1935. New Zealand, 1851 Exibition Scholar.)

Tasaburô Yamaguti, Untersuchung der Oxydation einer Krystalloberfläche mittels Reflexion von Kathodenstrahlen. Es wird der Einfluß der Oxydation u. der Ätzung auf Spaltflächen von Zinkblende mittels Elektronenbeugung bei Reflexion untersucht. Die Analyse der Beugungsfigur ergibt, daß die durch Oxydation der Zinkblende entstandene Substanz (ZnO) ein Einkrystall ist, der so orientiert ist, daß seine (1 0 3)-Ebene parallel zu der (1 1 0)-Ebene des ZnS liegt. Außerdem liegt die [0 1 0]-Achse von ZnO parallel zu der [1 1 0]-Achse der Zinkblende. Unsymm. Intensitätsverteilung der Interferenzpunkte einiger Diagramme wird als Temp.-Effekt erklärt. (Proc. physic.math. Soc. Japan [3] 17. 443—53. No. 1935. Physical Institute, Faculty of Science, Osaka Imperial University [Orig.: engl.])

M. Straumanis und A. Ievins, Prazisionsaufnahmen nach dem Verfahren von Debye und Scherrer. II. (I. vgl. C. 1935. I. 3514.) Ausführliche Mitt. über die C. 1936. I. 2037 referierte Arbeit. (Z. Physik 98. 461—75. 3/1. 1936. Riga, Analyt.-chem. Labor. d. Univ. Lettlands.)

M. C. Neuburger, Präzisionsmessung der Gitterkonstante von Silicium. Messungen mit der Aufnahmekamera von REGLER ergaben für die Gitterkonstante von besonders reinem Si den Mittelwert a = 5,4173 ± 0,0005 Å bei 20°. Daraus werden einige andere Zahlen berechnet. (Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. [Abt. A. d. Z. Kristallogr., Mineralog., Petrogr.] 92. 313—14. Dez. 1935. Wien.) SKAL.

P'ei-Hsiu Wei, Die Struktur von α-Quarz. In Ergänzung von vorliegenden Unterss. hat Vf. eine Parameterbest. auf Grund von Schwenk- u. Laue-Aufnahmen unternommen, die zu folgenden Werten führte:  $u=167,5^{\circ}\pm1,5^{\circ},\ x=150^{\circ}\pm5^{\circ},\ y=100^{\circ}\pm5^{\circ},\ z=40^{\circ}\pm5^{\circ}$ . Die mit diesen Werten berechneten Atomabstände u. Winkel zwischen den Si-O-Bindungen stimmen mit früheren Erfahrungen gut überein. Es wurde ferner eine Extinktionskurve aufgenommen, die ziemlich stark gekrümmt ist u. zeigt, daß primäre Extinktion im wesentlichen Betrage in dem untersuchten Krystall auftritt. Absolutwerte der Intensität wurden von Reflexen (h k 0), (h 0 1), (h 0 0), (0 0 1) bestimmt; sie sind etwa 5-mal so groß als die für einen Idealkrystall berechneten Werte. (Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. [Abt. A. d. Z. Kristallogr., Mineralog., Petrogr.] 92. 355-62. Dez. 1935. Chicago.) Skaliks.

Einosuke Fukushima, Die Beziehung zwischen mechanischer Beanspruchung und der Intensität von an Quarzplatten reflektierten Röntgenstrahlen. II. (I. vgl. C. 1936.

<sup>\*)</sup> Krystallstruktur organ. Verbb. vgl. S. 2913.

2901

I. 2294.) Laueaufnahmen an Quarzplatten, die in verschiedenen Richtungen einem Druck ausgesetzt wurden, ergaben, daß mit steigendem Druck die Intensität der Laue-Interferenzen zunahm, um asymptot. einem Grenzwert zuzustreben. (Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. 28. Nr. 610/12. Bull. Inst. physic. chem. Res. [Abstr.], Tokyo 14. 71. Dez. 1935. [Nach engl. Ausz. ref.]) GOTTFRIED.

Einosuke Fukushima, Die Beziehung zwischen mechanischer Beanspruchung und der Intensität der an einer Quarzplatte reflektierten Röntgenstrahlen. III. (II. vgl. vorst. Ref.) Es werden die theoret. Grundlagen behandelt, die die Intensität der an mechan. beanspruchten Quarzplatten reflektierten Röntgenstrahlen verstarken. Es hand it sich hierbei um eine Red. der primären Extinktion, auf die der Beanspruchungs, dient eine entscheidende Wrkg. ausübt. Von diesem Gesichtspunkt ausgehend wer in die Beziehungen zwischen der Intensitätssteigerung u. der außeren Beanspruchun sowie über die Form der Linien gleicher Intensität theoret. untersucht. (Sci. Pa). Inst. physic. chem. Res. 28. Nr. 614/15. Bull. Inst. physic. chem. Res. [Abstr.], Tol yo 15. Jan. 1936. [Nach engl. Ausz. ref.]) GOTTFRIED.

J. D. Bernal, E. Djatlowa, I. Kasarnowsky, S. Reichstein und A. G. Ward, Die Struktur von Strontium- und Bariumperoxyden. Die Herst. u. röntgenograph. Unters. der beiden Verbb, nach der Pulvermethode wird beschrieben. Die Unters. ergab CaC<sub>2</sub>-Struktur: Raumgruppe F 4/mmm. Identitätsperioden des tetragonal-flächenzentrierten Gitters für  $SrO_2$ : a = 5,02, c = 6,55 Å, für  $BaO_2$ : a = 5,34, c = 6,77 Å. Die Metallatome liegen in den Gitterpunkten, während die Mittelpunkte der O22-Ionen ein um a/2 in a-Richtung verschobenes Gitter bilden. Der Parameterwert u wurde aus Raumerfüllungsbetrachtungen ermittelt u. ergab sich bei SrO<sub>2</sub> zu 0,103, bei BaO<sub>2</sub> zu 0,096. Die Struktur bestätigt die Ansicht von MENDELEJEW, daß in den Peroxyden eine  $O_2$ -Gruppe mit einfacher Bindung zwischen den O-Ionen vorliegt. Der Abstand O - Obeträgt im Mittel 1,31  $\pm$  0,03 Å. (Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. [Abt. A. d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] 92. 344—54. Dez. 1935. Cambridge, Krystallograph. Labor.; Moskau, Karpow-Inst. für physikal. Chemie.)

Jean Bureau, Die Krystallarten der Hydrate von Barium- und Strontiumn rit: Das Hydrat (NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Sr·4H<sub>2</sub>O. Einw. der katalyt. Oxydationsprodd. des NH<sub>3</sub> auf Ligg. yon  $Ba(OH)_2$  u.  $Sr(OH)_2$ , Einengen im Vakuum unter  $CO_2$ -Ausschluß ergab die Hyd ate  $Ba(NO_2)_2 \cdot H_2O$  u.  $Sr(NO_2)_2 \cdot H_2O$  in Form hexagonaler Pyramiden. Es existriert au erdem ein Hydrat  $Ba(NO_2)_2 \cdot H_2O$ , das in rhomboedr. Prismen krystallisiert. Das Monohydrat wandelt sich bei 116° in das wasserfreie Salz um, das bei 267° schm. u. sich von 270° an langsam zers. Es wurde außerdem ein neues Hydrat festgestellt u. isoliert von der Formel Sr(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>2H<sub>2</sub>O, das kub. krystallisiert. Bei 15° tritt peritekt. Umwandlı ng in das hexagonale Monohydrat ein, entsprechend einer Konz. c von 39,55 g wasserfreies Salz auf 100 g Lsg. Bei — 8,8° beträgt die Konz. am Umwandlungspunkt 26,4 g. (C. R. hebd. Seances Acad. Sci. 202. 307—09. 27/1. 1936.)

GOTTFRIED.

W. Minder, Über den Bau einiger Hydrate von Natriumdiborat. Die Elementarzellen, Translations- u. Raumgruppen von Kernit, Tinkalconit u. Borax wurden bestimmt. — Kernit. Aus Drehaufnahmen:  $a=6.96\pm0.02,\ b=9.14\pm0.03,\ c=$  $15,52 \pm 0,04$  Å;  $\beta = 108^{\circ}$   $52' \pm 4'$ . 4 Moll.  $Na_2B_4O_7 \cdot 4$  H<sub>2</sub>O im Elementarkorper. Translationsgruppe  $\Gamma_m$ . Raumgruppe wahrscheinlich  $C_{2h}$ . — Tinkalconit. Grundrhomboeder (aus Drehaufnahmen um die Rhomboederkante):  $a=9.56\pm0.04$  Å;  $\alpha=71^{\circ}$  42  $'\pm5'$ . Inhalt 3 Moll. Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>·5 H<sub>2</sub>O. Raumgruppe wahrscheinlich  $C_{3i}^2$ . — Borax (Tinkal). Aus Drehaufnshmen:  $a=11,82\pm0,04$ ,  $b=10,61\pm0,03$ ,  $c=12,30\pm0,04$  Å;  $\beta=106^{\circ}35'\pm4'$ . 4 Moll. Na<sub>2</sub>B<sub>1</sub>O<sub>7</sub>·10 H<sub>2</sub>O im Elementar-körper.  $\Gamma_m'$ . Wahrscheinlich:  $C_{2h}{}^{\circ}$ . — Von den untersuchten Hydraten hat das Pentahydrat die höchste Symmetrie. Aus der Zunahme der Größe des Elementarkörpers u. der Veranderung des Molekularvolumens mit steigendem W-Geh. werden einige Aussagen über die wenig bekannten Hydrate mit 1 u. 2  $H_2O$  gemacht. (Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. [Abt. A. d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] 92. 301-09. Dez. 1935. Bern, Mineralog.-petrograph. Inst. d. Univ.) SKAL.

E. G. Cox, W. Wardlaw und K. C. Webster, Die ebene Konfiguration für vierwertigkovalentes Nickel, Palladium und Platin: Dithiooxalatderivate. Vff. untersuchen die Röntgenspektren von K<sub>2</sub>[Ni(COS)<sub>4</sub>], K<sub>2</sub>[Pd(COS)<sub>4</sub>] u. K<sub>2</sub>[Pt(COS)<sub>4</sub>], die untereinander isomorph sind. Das letztere wird erstmalig dargestellt. Es krystallisiert nach einigen Stunden in dunkelroten Krystallen aus, wenn man eine wss. Lsg. von Kaliumdithiooxalat (1 g/5 ccm) zu einer Lsg. von K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> (1,2 g/20 cm) gibt. Die Krystalle sind

monoklin u. haben 4 Moleküle in der Elementarzelle. Aus der Beobachtung der Intensitaten u. der guten Spaltbarkeit parallel {1 0 0} ergibt sich, daß alle Atome koplanar u. in den (200)-Ebenen liegen. Es ergibt sich ferner aus der krystallograph. Unters., daß die Zentralatome auf den zweizähligen Symmetrieachsen — (1/4, u, 0),  $(3/4, \bar{u}, 0)$ ,  $(^1/_4, ^1/_2 + u, ^1/_2)$  u.  $(^3/_4, ^1/_2 - u, ^1/_2)$  — u. die C—C-Bindungen parallel der b-Achse liegen. Die Metallatome liegen in den  $(0\ 4\ 0)$ -Ebenen, u=0.125. Best. der schrägen Verschiebungen. Vff. berechnen auf Grund der Messungen u. unter der Annahme, daß C-C=1,54 Å u. C-O=1,14 Å u. daß der Winkel zwischen den einzelnen C-Bindungen 109° ist, die wahrscheinlichste Lage der übrigen Atome. Ni—S = 2,30. Pd—S = 2,44, Pt—S = 2,44, C—S = 1,83 Å. Die K—O-Abstande variieren zwischen zwischen 2,57 u. 3,0 Å, der kleinste K—S-Abstand ist 3,73 Å. Der geringste Abstand zwischen den Atomen verschiedener Komplexe ist 3,2 Å. Es wird gefunden für  $K_2[Ni(COS)_4]$ : a=10,99 Å; b=7,80 Å; c=22,23 Å;  $\beta=144^0$  01'; a:b:c=1,409:  $K_2[N(COS)_4]$ : a=10,99 Å; b=7,00 Å; c=22,25 Å;  $\beta=144^\circ$  01'; a:b:c=1,409: 1: 2,850; D=2,17; Raumgruppe A 2/a ( $C_{2h}^\circ$ ), Molekularsymmetrie 2 oder  $\bar{1}$ .  $K_2[Pd(COS)_4]$ : a=11,13 Å, b=7,78 Å, c=22,56 Å,  $\beta=144^\circ$  0,5'; a:b:c=1,430: 1: 2,900; D=2,40; Raumgruppe A 2/a, Molekularsymmetrie 2 oder  $\bar{1}$ .  $K_2[Pt(COS)_4]$ : a=11,16 Å; b=7,63 Å; c=22,62 Å;  $\beta=144^\circ$  04'; a:b:c=1,462:1:2,965; D=2,94; Raumgruppe A 2/a, Molekularsymmetrie 2 oder  $\bar{1}$ . —Nachdem bei einer großen Anzahl von Komplexverbb. des koordinativ vierwertigen Pt, Pd u. Ni ebene Struktur nachgewiesen werden konnte, vgl. C. 1936. I. 304, nehmen Vff. an, daß diese Konfiguration die n. ist, u. daß sie nur in speziellen Fallen, wie durch drei- oder vierwertige Liganden verändert werden kann. (J. chem. Soc. London 1935. 1475-80. Birmingham, Edgbaston, Univ.)

H. O'Daniel, Das Mischkrystallproblem und Untersuchungen von Na/AgCl- und Tl/CsCl-Mischkrystallen mit Al- und Cr-Röntgenstrahlung. Im Anschluß an die C. 1934. II. 3090 u. 1935. II. 1126 referierten Arbeiten hat Vf. das Auftreten von Übergittern bei den Mischkrystallen TlCl-CsCl (1,5625 Mol-% CsCl) u. NaCl-AgCl (12,5, 3,7 bzw. 1,5625 Mol-% AgCl), außerdem noch bei einigen Mischkrystallen anderer Zus., nach einer besonders ausgearbeiteten Methode der Unters. mit extrem langwelligen Röntgenstrahlen sowie durch Unters. mit gewöhnlichen langwelligen Röntgenstrahlen nachzuweisen versucht. In keinem Falle konnte das Auftreten von Übergittern einwandfrei bestätigt werden, doch ist Vf. der Ansicht, daß dieses vorläufige Fehlresultat hauptsächlich darauf zurückzuführen ist, daß die Züchtung von Mischkrystallen mit ganz bestimmten Konzz. große Schwierigkeiten bereitet. (Z. Kristallogr., Kristallgemetr., Kristallphysik, Kristallchem. [Abt. A. d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] 92. 221—52. Dez. 1935. München, Mineralog.-Geolog. Inst. d. Techn. Hochsch.) Skaliks.

George H. Walden jr. und M. U. Cohen, Eine Röntgenuntersuchung der Natur der festen Lösung von mit Nitrat verunreinigten Bariumsulfatniederschlägen. Durch langsame Zugabe eines Gemisches von  $\rm H_2SO_4+HNO_3$  zu einer sd. Lsg. von Bariumnitrat + HNO3 unter kräftigem Rühren wurde BaSO4 mit wechselnden kleinen Mengen an Nitrat ausgefällt. Die Ndd. wurden chem. analysiert u. nach der Pulvermethode mit CaKrahlung untersucht. Für reines BaSO4 ergaben sich die Dimensionen  $a=8.8625\pm0.0002$  Å,  $b=5.4412\pm0.0001$  Å,  $c=7.1401\pm0.0002$  Å. Mit steigendem NO3-Geh. u. zwar bis zu  $4.51^{\circ}/_{0}$ , andern sich die Parameter auf a=8.8871 Å, b=5.4435 Å. c=7.1478 Å. Die Länge b bleibt demnach prakt. unverändert, a steigt angenähert linear mit steigendem NO3-Geh., während c bis zu etwa  $1.4^{\circ}/_{0}$  stark ansteigt um dann prakt. konstant zu bleiben. Aus dem gleichmäßigen Ansteigen des Zellvol. mit wachsenden NO3-Mengen ergibt sich, daß es sich bei den Verunreinigungen um feste Lsgg. im BaSO4-Gitter handelt. (J. Amer. chem. Soc. 57. 2591—97. Dez. 1935. New York, N. Y.)

E. Herlinger, Über die Beziehungen zwischen Krystallfehlern und Wachstumseinstellung eines Krystalls. Ein Gitterfehler induziert während des Krystallwachstums in seiner Umgebung weitere Gitterfehler. Die Verteilung u. die Veränderung der Häufigkeit dieser sekundar entstehenden Fehler während des Wachstumsprozesses wird theoret, untersucht. Es ergibt sich, daß Tracht- u. Habitusänderungen durch sie verursacht werden können. Ebenso ist auf ihre Existenz das Aufhören des Wachstums von einzelnen Flächen wie des ganzen Krystalls zurückzuführen. — Der reale Krystall besitzt ein Maximum an Fehlern sowie ein Minimum an Ordnung. (Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. [Abt. A. d. Z. Kristallogr., Mineralog., Petrogr.] 92. 372—79. Dez. 1935. Rehovoth [Palästina], Daniel Sieff-Inst.) Skaliks.

E. Herlinger, Zur Struktur des realen Makrokrystalls. (Untersucht wird die Entstehungsgeschichte der Gitterblöcke.) Einige Folgerungen aus der vorst. referierten Arbeit werden diskutiert. Einzelheiten vgl. im Original. (Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. [Abt. A. d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] 95. 380—86. Dez. 1935.)

Majel M. Mac Masters, Julia E. Abbott und Charles A. Peters, Untersuchungen über die Einflüsse verschiedener Faktoren auf die rhythmische Krystallisation. An wss. Lsgg. verschiedener Konz. von K2Cr2O7 wurde bei 25, 50 u. 100° die rhythm. Krystallisation untersucht. Besonders untersucht wurde der Einfluß spezif. Verunreinigungen u. der verschiedener Anionen. Es wird unterschieden zwischen einem "Grobrhythmus" u. einem "Feinrhythmus". Das wirkliche Kriterium für Periodizität ist der Feinrhythmus. Es wurde gefunden, daß Konz. u. Temp. maßgebenden Einfluß auf die rhythm. Krystallisation ausüben. Ebenso beeinflußten verschiedene Verunreinigungen (12º/o A., 4º/o NaOH oder kleine Mengen verschiedener Sauren) stark den typ. Rhythmus. Bei der Unters. des Anioneneinflusses wurde gefunden, daß das Nitration einen stärkeren Einfluß ausübt als das Sulfation u. dieses wieder stärker als das Cl-Ion. Für diese Ionen wurde die Konz. bestimmt, die die rhythm. Krystallisation verhindert. Die von Jablozynski aufgefundene Beziehung  $(h_3 - h_2)/(h_2 - h_1) = \text{konst.}$ , wo  $h_n$ der Abstand des n-ten Ringes vom Zentrum aus bedeutet, ist gut erfullt. Tragt man den log N, die Anzahl der Ringe, gegen log r, den Abstand vom Zentrum, graph. auf, so erhalt man gerade Linien mit der allgemeinen Gleichung  $\log N = a \log r + \log k$ , wo a die Neigung u. log k der Schnittpunkt mit der log N-Achse bedeutet. (J. Amer. chem. Soc. 57. 2504—08. Dez. 1935. Amberst, Mass.)

GOTTFRIED.

John T. Norton, Vereinfachte Technik für die Messung von Gitterparametern. Die im Massachusetts Inst. of Technology angewandten Methoden für die Best. der Identitätsperioden von Legierungsphasen in Abhängigkeit von der Zus. werden kurz geschildert (vgl. hierzu C. 1935. I. 3709). (Metals and Alloys 6. 342—44. Dez. 1935. Cambridge, Mass. Inst. of Technology.)

E. Raub, Ein Beitrag zur Krystallisation binarer Systeme mit Eutektikum. Bei Erstarrung binarer Legierungen mit Eutektikum tritt vielfach eine durch geeignete Kornfelderatzung sichtbar zu machende Makrostruktur auf, die als Krystallkorngefüge bezeichnet wird. Maßgebend für Art u. Größe der Körner ist der überwiegende Anteil der Legierung. Entscheidend sind ferner auch die Faktoren, die auch sonst die Krystallitenausbldg. reiner Metalle u. Mischkrystalle beeinflussen, z. B. Abkühlungsgeschwindigkeit, Warmeableitung u. dgl. — An dem Beispiel der Kupfer-Silberlegierung sowie einiger anderer binarer Legierungen mit Eutektikum konnte folgendes festgestellt werden: 1. Das Krystallkorngefüge ist für die mechan. Eigg. belanglos, solange hinsichtlich der Verformbarkeit der beiden Phasen große Unterschiede bestehen. Sind die mechan. Eigg. dagegen nahezu gleich, so spielt die Makrostruktur (das Krystallkorngefüge) bei der Verformung eine ähnliche Rolle wie die Krystallite eines reinen Metalls oder Mischkrystalls. 2. Das Krystallkorngefüge zeigt nach Kaltverformung beim Glühen die gleichen Rekrystallisationserscheinungen wie die Krystallite reiner Metalle oder Mischkrystalle. Die Rekrystallisation führt unter Umstanden, wie an dem Beispiel einer Silber-Kupferlegierung gezeigt wird, zu charakterist. Anisotropieerscheinungen von geglühten Walzblechen, die durch Einstellung einer geordneten Rekrystallisationslage des die Rekrystallisation beherrschenden Anteils hervorgerufen werden. (Z. Metallkunde 27. 77—83. 1935.)

W. Broniewski, J.·T. Jablonski und St. Maj, Über das Verfestigungsdiagramm der Kupfer-Zinnlegierungen. Mittels therm. Analyse wurde das Zustandsdiagramm des Systems Cu-Sn aufgenommen. Es treten drei Verbb. auf:  $Cu_4$ Sn,  $Cu_2$ Sn u.  $Cu_3$ Sn<sub>2</sub>. Der E. für  $Cu_4$ Sn liegt bei 752°. Die Verb. bildet feste Lsgg. mit Cu (Phase β) u. Sn (Phase γ) u. erleidet eine allotrope Umwandlung bei 585°, wodurch die Löslichkeit von Cu u. Sn stark herabgesetzt wird (δ-Phase).  $Cu_3$ Sn ist stabil oberhalb 645°. Die Bldg. dieser stabilen Phase scheint überlagert zu sein durch ein labiles Gleichgewicht, entsprechend einer teilweisen Dissoziation entsprechend der Gleichung  $Cu_3$ Sn  $\rightleftharpoons Cu_4$ Sn + γ. Die δ-Phase wird einige Stdn. nach der Erstarrung heterogen. Man erhält sie homogen durch 9-monatiges Tempern bei 200°. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 202. 305—07. 27/1. 1936.)

E. Scheil, Über das Auftreten einer hohen Krystallisationskraft bei der Bildung von Eisen-Zinklegierungen. Beim Eintauchen eines Eisenstabes in ein Zinkbad von etwa 470° erfolgt der Angriff des Zn auf das Eisen unter Umstanden unter Bldg. einer

feinkörnigen Schicht, die als ein Gemisch aus  $\mathrm{FeZn_7}$  u. Zink anzusehen ist. Bei dieser Art des Wachsens fehlt die Krystallart  $\mathrm{FeZn_3}$ , die nach dem Zustandsdiagramm zu erwarten sein sollte. — Die dabei entstehende Legierungsschicht wächst senkrecht zur Eisenoberfläche u. gibt damit zur Bldg. merkwürdiger Wachstumskörper Veranlassung. Die hierbei auftretende Krystallisationskraft ist von der Temp. des Zinkbades abhängig u. beträgt bei  $450^\circ$  über 6 kg/qmm. Sie übertrifft damit bisher gemessene Werte der Krystallisationskraft, z. B. an K-Al-Alaun, um mehrere Zehnerpotenzen. (Z. Metall-kunde 27. 76—77. 1935.)

Kiyosi Nakamura, Untersuchung der Variationen des Elastizitätskoeffizienten der Metallegierung Ni-Fe durch Magnetisierung. Im Anschluß an die Arbeit von HONDA u. TANAKA (Sci. Rep. Töhoku Imp. Univ. (1) 15 [1926]. 1) wird der Vers. gemacht, die Variationen der inneren Struktur der ferromagnet. Metallegierung Ni-Fe unter dem Einfluß einer Magnetisierung zu messen u. sie gleichzeitig prakt. anzuwenden. Die Messungen werden durch Best. der Frequenz eines das Material enthaltenden Magnetostriktionsoseillators ausgeführt. Aus den elektr. Daten kann der YOUNGsche Modul Eberechnet werden. Der YOUNGsche Modul zeigt ein Minimum bei einem Ni-Geh. von 40% u. ein Maximum in der Nähe von 90% Ni. Die Änderung AE/E des YOUNGschen Moduls unter dem Einfluß der Magnetisierung ist bei den Eisen-Ni-Legierungengeringer als bei reinem Ni. Bei Legierungen mit einem Ni-Geh. unter 30% Ni ist der Wert besonders klein u. negativ. Er steigt dann schnell an u. erreicht ein Maximum bei 50% Ni, um nach Durchlaufen eines Minimums bei 70% Ni abermals anzusteigen bis 100% Ni. (Z. Physik 94. 707—16. 1935.)

E. Scheuer, Versuch über die Löslichkeit von Natrium in Aluminium. Die Best. der Löslichkeit von Na in Al u. Al-Legierungen ist wegen Fehlens geeigneter Gefäßmaterialien nur mit Schwierigkeiten durchzuführen. Als Gefäßmaterialien werden dünnwandiges Eisenrohr u. Sinterkorundtiegel verwendet. Die Schmelzung erfolgte unter Verwendung von H<sub>2</sub> als Schutzgas. — Es werden von den untersuchten Al-Schmelzen bei Tempp. von 600—800° etwa 0,08—0,2°/°, Natrium aufgenommen. Die aufgenommene Na-Menge wächst mit steigender Temp. Cu- u. Mg-Zusätze bewirken eine Erhöhung der aufgenommenen Na-Menge. Si u. Fe scheinen ohne Einfluß zu sein. Die mkr. Unters. ergab gewisse Anhaltspunkte dafür, daß ein neuer Na-reicher Gefügebestandteil auftritt. Ein physikal. strenger Beweis konnte jedoch nicht geführt werden. (Z. Metallkunde 27. 83—85. 1935.)

Pol Duwez, Über die Plastizität von Krystallen. Ausgehend von Zwickys Sekundärstrukturtheorie versucht Vf. eine mathemat. Beziehung zwischen Spannung u. linearer Formänderung eines plast. verformten Krystalls aufzustellen. Es wird entsprechend der Zwickyschen Theorie die Annahme gemacht, daß die Gleitung in einem Krystall unter dem Einfluß einer Schubspannung durch die Blöcke der Sekundärstruktur bestimmt wird. Weiterhin wird die Annahme gemacht, daß die verschiedenen Kräfte, die das Gleiten zwischen den Blöcken bestimmen, einer statist. Berechnung zugänglich sind. Es wird ein Exponentialgesetz für die Spannungs-Dehnungskurve aufgestellt, welches drei Konstante enthält: den Torsionsmodul, die elast. Grenze u. die maximal anwendbare Spannung. Es wird der Vers. gemacht, die Theorie an einu. vielkrystallinem Kupfer experimentell zu prüfen. — Ein unmittelbarer Beweis für das Vorhandensein einer Sekundärstruktur ergibt sich nicht aus den Experimenten. Aus der Übereinstimmung zwischen Theorie u. Experiment wird nachträglich die Richtigkeit der Voraussetzungen gefolgert. (Physic. Rev. [2] 47. 494—501. 1935.) Werner.

H. Ekstein, Zur Temperaturabhängigkeit der Plastizität. Es ist bekannt, daß die Plastizität niedrigschm. Metallkrystalle nur wenig temperaturabhängig ist u. daß auch bei sehr niedrigen Tempp. (1,2° K) eine merkliche Plastizität auftritt. Ob h o e h schm. Metalle u. Ionenkrystalle das gleiche Verh. zeigen, hat Vf. durch Unters. des Temp.-Einflusses auf die Plastizität von W u. von Steinsalzkrystallen zu entscheiden versucht. — Die Verss. mit W wurden im Polanyischen Fadendehnungsapp. mit polykrystallinen W-Wendeln vorgenommen (Zimmertemp. u. Temp. der fl. Luft). — Bei 4 verschiedenen W-Sorten war das Ergebnis im wesentlichen gleich: neben einigen Proben, die spröde reißen, zeigen zahlreiche andere deutliche Plastizität. Die Streckgrenze bei —185° ist gegenüber der bei Raumtemp. nur wenig erhöht; die beiden Streckgrenzen verhalten sich etwa wie 1,2:1 bzw. 2:1 bei den verschiedenen W-Sorten. Die Streckgrenze von W zeigt also im untersuchten Temp.-Gebiet eine ähnlich geringe Temp.-Abhängigkeit wie die krit. Schubspannung bei Zn- u. Cd-Krystallen. Gleiche Fließbeträge wurden bei —185° bei etwa doppelt so hoher Spannung als bei Zimmer-

temp. gefunden. — NaCl-Krystalle wurden nach dem Verf. von Kyropoulos aus der Schmelze gezogen. Mit diesen Krystallen wurden Torsionsverss. bei Tempp. von —250 bis +300° ausgeführt. Die Verss. zeigen, daß auch bei Steinsalz die Temp. Abhängigkeit der plast. Initialspannung viel zu gering ist, um eine rein therm. Theorie der Plastizitat zu rechtfertigen. — Es werden dann noch einige Beobachtungen über den Torsionsbruch sowie über den Bauschingereffekt mitgeteilt. Bei Hin- u. Rücktorsion von Steinsalzkrystallen wurde in einigen Fällen deutlicher BAUSCHINGER-Effekt beobachtet. — Die untersuchten Materialien (W u. NaCl) zeigen also im wesentlichen das gleiche Verh. wie früher untersuchte Krystalle, was als weitere Stütze der Auffassung angesehen werden kann, daß bei krystallisierter Materie der plast. Grundvorgang vorwiegend atherm. Natur ist. — Torsionsverss. an Bakelit (amorph) ergaben im Gegensatz zu den Beobachtungen an W u. NaCl eine außerordentlich starke Veränderung der plast. Initialspannung im Temp.-Bereich 16—60°, was mit der therm. Theorie der Plastizität in Einklang ist. (Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. [Abt. A. d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] 92. 253—74. Dez. 1935.) Skaliks.

R. Arditti, Application des Théories modernes à l'étude de la structure des molécules. Les théories quantiques. Paris: Hermann et Cie. (34 S.) 8 fr.
Stereoskopbilder von Kristallgittern. Hrsg. von Max von Laue u. Richard von Mises. 2. Berlin: J. Springer 1936. M. 18.—.

#### A4. Elektrizität. Magnetismus. Elektrochemie.

Adolf Smekal, Elektrophysik der Festkörper. I. A. Allgemeines. Feste Ionenleiter. Bericht über das seit der C. 1928. I. 2236 referierten Arbeit erschienene Schrifttum bis zum 1. Juli 1935 mit Nachträgen bis zum 20. Dezember 1935: I. Aufbau der Festkörper. 1. Gitterbau. 2. Oberflächen u. Krystallbaufehler. 3. Gläser. — II. Feste Ionenleiter. 4. Allgemeines über Ionenleitung. 5. Temp. Abhängigkeit der Ionenleitung. 6. Temp. Abhängigkeit der Überführungseigg. 7. Mechanismus der Ionenleitung. 8. Ionenleitung u. chem. Bindungsart. (Physik regelmäßig. Ber. 4. 17—33. 1936. Halle [Saale], Inst. f. theoret. Physik.)

Lauriston S. Taylor, Bestimmung des Sättigungsstromes der Ionisation durch schnelle Elektronen in Luft. Die früher angegebene Methode (vgl. C. 1935. II. 2022) wurde erweitert u. für die Best. der durch Elektronen mit einer Maximalenergie von 150 Elektronen-kV in Luft bei n. Druck erzeugten Ionisation benutzt. Die Ergebnisse werden graph. dargestellt u. auf unendlich großes Feld extrapoliert. (Physic. Rev. [2] 48. 970—71. 15/12. 1935. Washington [D. C.], National Bureau of Standards.) Skal.

Henry L. Brose und John E. Keyston, Stöße zwischen langsamen Elektronen und Methanmolekülen. Nach der Diffusionsmethode von Townsend wird der Wirkungsquerschnitt von CH<sub>4</sub>-Molekülen gegenüber Elektronen u. die Art der Einw. untersucht. Lage u. Höhe des Wirkungsquerschnittsminimums wird bestätigt. Darüber hinaus wird gezeigt, daß Ar u. CH<sub>4</sub> trotz gleichen Wirkungsquerschnittverlaufs merklich verschiedene Eigg. besitzen: Während der mittlere Energieverlust/Stoß λ (der nach der Townsend-Methode gemessen werden kann) für Ar den Gesetzen des elast. Stoßes entspricht, durchläuft λ für CH<sub>4</sub> bei etwa 0,65 VV ein steiles Maximum von dem beträchtlichen Wert 0,14, d. h. daß jedes Elektron dieser Energie beim Zusammenstoß mit einem CH<sub>4</sub>-Molekül im Mittel 14% seiner Energie abgibt. Parallel mit diesem Verh. gegenüber Elektronen besitzt CH<sub>4</sub> starke Infrarotabsorptionsbanden, während Ar in diesem Gebiet gänzlich durchlässig ist. (Philos. Mag. J. Sci. [7] 20. 902—12. Nov. 1935. Nottingham, Univ. College.)

Antonio Rostagni, Ionisation durch Ionenstöße. II. (I. vgl. C. 1935. II. 2929; vgl. auch C. 1936. I. 1800.) Vf. hat die Wirkungsquerschnitte für die Ionisation von Ne u. He durch die Ionen Ne<sup>+</sup> u. He<sup>+</sup> bis zu Geschwindigkeiten von 900—1000 V bestimmt. Die Ergebnisse werden graph. dargestellt. (Ric. sei. Progresso tecn. Econ. naz. 6. II. 268—69. Okt. 1935. Turin, Physikal. Inst.) R. K. MÜLLER.

Otto Schmidt, Vorgänge beim Zusammenstoß von K<sup>+</sup>-Ionen mit Gasteilchen anorganischer und organischer Natur. III. Wirkungsguerschnitt und Flächeninhalt der massenspektrographischen Verteilungskurven. (II. vgl. C. 1935. I. 1008.) Für K<sup>+</sup>-Ionen im Stoß mit neutralen Gasmolekülen besteht zwischen dem Flächeninhalt der auf gleiche Maximalintensität bezogenen massenspektrographischen Verteilungskurven (vgl. C. 1935. I. 1007) u. dem Wrkg.- Querschnitt in homogenen Reihen Proportionalität. Vf. benutzt diese Beziehung zur Kontrolle der experimentellen Wrkg.- Querschnitte:

in keinem Falle erscheinen Änderungen der früher angegebenen Werte notwendig. (Ann. Physik [5] **25**. 92—96. Jan. 1936. Ludwigshafen a. Rh., Hauptlabor. der I. G. Farben.) KOLLATH.

Willard H. Bennett und Paul F. Darby, Negative Wasserstoffatomionen. Vf. hat das Vorhandensein von negativen H-Ionen in einer Entladung in H<sub>2</sub>O-Dampf direkt mit Hilfe einer massenspektrograph. Anordnung nachgewiesen u. ihr Verh. in der Entladung untersucht. Die H<sup>-</sup>-Ionen bilden sich in verhältnismäßig großer D. am Kopf der Schichten der positiven Säule. Der Vorgang ihrer Entstehung wird diskutiert. (Physic. Rev. [2] 49. 97—99. 1/1. 1936. Ohio, State Univ., MENDENHALL Lab. of Phys.) KOLL.

F. L. Arnot und J. C. Milligan, Bildung von Quecksilbermolekülen. Durch Elektronenstoß können zweiatomige Molekülionen im Hg-Dampf erzeugt werden. Bei einem Hg-Druck von 0,0016 mm treten Hg<sup>+</sup>- u. Hg<sup>2+</sup>-Ionen auf, dagegen werden keine Molekülionen gefunden. Erhöht sich der Druck auf 0,26 mm, so beobachtet man auch Hg<sub>2</sub><sup>+</sup>-Ionen neben den Atomionen. Die Elektronenenergie betrug 100 Volt. Bei Erniedrigung der Elektronenenergie auf 20 V überwiegen bei einem Druck von 0,393 mm die Hg<sub>2</sub><sup>+</sup>-Ionen. Bei weiterer Erniedrigung der Elektronenergie auf 14 V konnten bei einem Druck von 0,480 mm nur noch Hg<sub>2</sub><sup>+</sup>-Ionen gefunden werden. Das Verhältnis der Molekülionen zu den Atomionen nimmt bei Verringerung der Elektronenenergie zu. Bei 14 V ist die Wahrscheinlichkeit für Atomionisation sehr klein, so daß die Atomionenspitze in der Kurve nicht mehr auftritt. Zwei angeregte Atome oder ein angeregtes u. ein n. Atom können ein Molekülion bilden. Diese Annahme wird durch das Auftreten der Molekülionen bestätigt. Die Höhe der Molekülspitze in den Kurven zeigt eine quadrat. Abhängigkeit vom Druck. (Nature, London 135. 999—1000. 1935. Univ. St. Andrews.)

Irwin Vigness, Dilatationen in Rochellesalz. (Vgl. C. 1935. I. 1013.) Der inverse piezoelektr. Effekt von Rochellesalz wird mit mechan. Dilatometern durch Vergleich mit einem Material mit bekanntem Ausdehnungskoeff, untersucht. Die Krystalle ruhen auf Nadeln, die sich bei der Ausdehnung drehen u. durch die Ablenkung eines Lichtstrahls durch Spiegel, die am Ende jeder Nadel befestigt sind, den Betrag u. die Geschwindigkeit der Ausdehnung zu messen gestatten. Ergebnisse: Die durch ein äußeres elektr. Feld, das parallel zur a-Achse des Krystalls gerichtet ist, erzeugte Ausdehnung in einer Richtung, die einen Winkel von 45° mit den b- u. c-Achsen u. von 90° mit der a-Achse bildet, ist im allgemeinen verschieden von derjenigen Ausdehnung, die durch ein entgegengesetzt gleiches elektr. Feld hervorgerufen wird. Hieraus wird auf eine permanente elektr. Polarisation im Krystall geschlossen, die sich bei fortgesetzter Einw. des angelegten Feldes langsam ändert, so daß ein Ermüdungseffekt ahnlich dem von VALASEK (Physic. Rev. 24 [1924]. 560) beobachteten auftritt. Oscillogramme zeigen die Deformationsgeschwindigkeit der untersuchten Krystalle. Die hieraus abgeleiteten Relaxationszeiten andern sich von Null beim CURIE-Punkt bis zu einem maximalen Werte. - Ferner wird der therm. Ausdehnungskoeff. des Rochellesalzes langs der 3 krystallograph. Achsen bestimmt. Bei der Überschreitung der oberen krit. Temp. tritt keine unstetige Anderung auf; jedoch andert sich hier die Ausdehnungsgeschwindigkeit etwas. (Physic. Rev. [2] 48. 198-202. 1935. Univ. of Minnesota.) ZEISE.

G.-A. Boutry, Les phénomènes photoélectriques et leurs applications. III. Photoconductivité. Paris: Hermann et Cie. (84 S.) 20 fr.

### A<sub>3</sub>. Thermodynamik. Thermochemie.

Witold Jacyna, Zur experimentellen Bestätigung der neuen Zustandsgleichungstheorie. Die vom Vf. aus seiner Zustandsgleichungstheorie abgeleitete Gestalt der Inversionslinie des JOULE-THOMSON-Effektes für Helium wird aus Verss. von HANSEN u. ROEBUCK an Luft u. von ROEBUCK u. OSTERBERG an Argon als auch bei diesen Gasen vorliegend gefunden. (Z. Physik 96. 119—20. Leningrad.) WOITINEK.

R. Becker und W. Döring, Kinetische Behandlung der Keimbildung in übersättigten Dämpfen. Volmer u. Weber (C. 1926. II. 691) haben die Keimbilde, in übersätt. Gebilden einer quantitativen Behandlung zugänglich gemacht. Zur Nebelbilde, ist es erforderlich, daß durch eine typ. Schwankungserscheinung Keime, d. h. Tröpfehen von krit. Größe entstehen. Bezeichnet man mit Akrit, die zur reversiblen Erzeugung eines solchen Tröpfehens notwendige Arbeit, so ist die Häufigkeit solcher Vorgänge nach dem Zusammenhange zwischen Entropie u. Wahrscheinlichkeit pro-

portional e- 4krit./k T. Vff. geben die Berechnung nach Volmer kurz wieder; die dabei noch unbestimmt bleibende Proportionalitätskonstante K wurde durch eine kinet. Betrachtung von FARKAS (C. 1927. I. 3050) berechnet, deren Ergebnis von den Vff. nach einer durchsichtigeren Rechenmethode bestätigt werden konnte. Die Vorteile dieser neuen Berechnung werden im einzelnen erörtert. — Die Vff. behandeln weiterhin die Entstehung von krystallinen Keimen, für die die angestellte thermodynam. Betrachtung in gleicher Weise wie für Tröpfehen gilt. Eine kinet. Berechnung der thermodynam. unbestimmten Größe K für Krystalle wurde von Kaischew u. Stranski (C. 1935, I. 10) unternommen. Wenngleich die Vff. sich hinsichtlich des idealisierten Krystallmodells an das von KOSSEL u. von STRANSKI mehrfach benutzte Bild vom kub. Gitter aus würfelformigen Bausteinen, die nur mit ihren 6 nachsten Nachbarn in energet. Wechselwrkg. stehen, anschließen, sind ihre Ergebnisse von dieser speziellen Modellvorstellung weitgehend unabhängig. Die Durchführung der kinet. Betrachtung führte zu einer Bestätigung der VOLMERschen Formel; es gelang, auch in diesem Falle den Absolutwert von K zu ermitteln. - Ein algebraisches Verf. zur Eliminierung der nicht unmittelbar interessierenden Zwischenzustände gestattet eine instruktive Abbildung des zu untersuchenden Keimbildungsvorganges auf den Durchgang eines elektr. Stromes durch ein Drahtnetz bei gegebenen elektr. Potentialdifferenzen an den Enden des Netzes u. gegebenen OHMschen Widerständen der einzelnen, das Netz bildenden Drahtstücke. Die ganze Erörterung des Systems algebraischer Gleichungen ist dann gleichbedeutend mit einer Unters. der Leitungseigg, des Drahtnetzes. Durch dieses Verf. gelingt eine verhältnismäßig einfache Berechnung der Keimbldg.-Häufigkeit für Flächen- wie auch für raumliche Keime. — Als Beispiel für die Anwendung der erhaltenen Resultate diskutieren Vff. die Erklarung u. Gültigkeitsgrenzen der Ost-WALDschen Stufenregel. Schließlich wird noch darauf hingewiesen, daß bei der elektr. Abbildung des Wachstumsvorganges durch die Vff. die Widerstände aller Einzeldrähte, welche von einem bestimmten Zustand in der Wachstumsrichtung ausgehen, exakt durch const.  $e^{+A/kT}$  gegeben sind, wenn A das thermodynam. Potential dieses Zustandes gegenüber dem Ausgangszustand (z. B. Dampf) bedeutet. Die kinet. Interpretation der VOLMERschen Formel lauft dann darauf hinaus, zu zeigen, daß für den Gesamtwiderstand des Drahtnetzes nur diejenigen Drahtstücke entscheidend sind, welche in der Gegend des dem krit. Tröpfehen bzw. Kryställehen zugeordneten Punktes liegen. (Ann. Physik [5] 24, 719—52. 5/12. 1935. Berlin-Charlottenburg, Inst. f. theoret. Physik.)

M. Volmer, Bemerkung zu dem Gesetz von I. Thomson und W. Gibbs: Über den Dampfdruck von kleinen Partikeln. (Ann. Physik [5] 28. 44—46. 1935. Berlin, Inst. f. physikal. Chemie u. Elektrochemie d. Techn. Hochsch.)

WOITINEK.

W. Kossel, Zur vorangehenden Bemerkung Herrn Volmers. (Vgl. vorst. Ref.). (Ann. Physik [5] 23. 47—48. 1935. Danzig-Langfuhr, Physikal. Inst. d. Techn. Hochsch.)

WOITINEK.

M. Volmer, Zur vorstehenden Antwort von Herrn Kossel. (Vgl. vorst. Reff.). (Ann. Physik [5] 23. 49—50. 1935.) WOITINEK.

W. Kossel, Zu Herrn Volmers zweiter Notiz. (Vgl. vorst. Reff.). Diskussion zu der C. 1935. I. 1987 referierten Arbeit von W. Kossel: "Zur Energetik von Oberflächenvorgängen." (Ann. Physik [5] 23. 50. 1935.)

WOITINEK.

R. Delacrausaz, Studium einer Methode zur Messung des Thomsoneffektes. Nach ausführlicher Besprechung älterer Methoden zur Ermittlung des Thomson-Koeff. ( $\sigma$ ) beschreibt Vf. eingehend ein eigenes neues Meßverf. Ein in der Mitte zylindr., an beiden Enden kon. Eisenstab von nach den Enden zunehmender Dicke wird durch einen elektr. Strom in seiner Gesamtlänge u. außerdem zusätzlich in seiner Mitte geheizt, um einen linearen Temp.-Abfall von der Mitte nach beiden Stabenden zu erzielen. Über die Auswertung der Vers.-Daten vgl. im Original. Für den Thomson-Koeff. ergibt sieh bei 37°  $\sigma = -10.0 \cdot 10^{-6} \text{ V/Grad}$  (Fehler kleiner als  $10^{\circ}/_{0}$ ), bei  $55^{\circ}$   $\sigma = -11.5 \cdot 10^{-6} \text{ V/Grad}$  (Fehler kleiner als  $5^{\circ}/_{0}$ ). In Anbetracht des Umstandes, das zur Herst. des Vers.-Stabes verwandte Eisen chem. nicht ganz rein war, ist die Übereinstimmung mit älteren Bestst. von Berg u. Hall u. der Anschluß an Messungen von Lecher recht gut. (Mém. Soc. Vaudoise Sci. natur. 5. 1—58.)

Linus Pauling, Die Struktur und Entropie von Eis und von anderen Krystallen mit einiger Unordnung der Atomanordnung. Es wird für Eis eine Struktur vorgeschlagen derart, daß jedes W. Mol. tetraederartig von je vier W. Moll. umgeben ist, wobei das einzelne Mol. derart orientiert ist, daß seine Wasserstoffatome angenähert gegen zwei

der vier umgebenden  $O_2$ -Atome gerichtet sind u. hierdurch Wasserstoffvalenzbindungen darstellen. In dieser Art besteht eine Anzahl von Konfigurationsmöglichkeiten, u. zwar wird gezeigt, daß für N-Moll. ( $^3/_2$ ) N-Konfigurationen möglich sind. Die Entropie errechnet sich hieraus zu 0.805 E.E. in guter Übereinstimmung mit einem experimentellen Wert von 0.87. Dieselben Überlegungen u. Berechnenen werden noch angestellt für Diaspor, Ameisensäure, wasserfreie Oxalsäure ( $\beta$ ), HF, Muskovit, Cadmiumbromid u. Nickelbromid. (J. Amer. chem. Soc. 57. 2680—90. Dez. 1935. Pasadena, Kalifornien.)

Grinnell Jones und Frederic C. Jelen, Der Ausdehnungskoeffizient von Silberjodid und der Thalliumhalogenide. Es wurden bei 20, 30, 40, 50 u. 60° die Ausdehnungskoeff. für TlCl, TlBr, TlJ u. AgJ bestimmt. In der Reihenfolge der obigen Tempp. wurde gefunden für TlCl 1,576, 1,585, 1,594, 1,603, 1,613·10<sup>-4</sup>, für TlBr 1,518, 1,526, 1,534, 1,540, 1,548·10<sup>-4</sup>, für TlJ 1,342, 1,346, 1,351, 1,356, 1,360·10<sup>-4</sup> u. für AgJ - 0,016, - 0,016, - 0,016, - 0,016, - 0,016 + 0,010 + 0 bei der Temp. t läßt sich berechnen nach den Formeln AgJ:  $V_t = V_{20} \left[1 - 0,0000016 \ (t - 20°)\right]$ , TlJ:  $V_t = V_{20} \left[1 + 0,00013419 \ (t - 20°) + 0,0000000321 \ (t - 20°)\right]$ , TlBr:  $V_t = V_{20} \left[1 + 0,00015754 \ (t - 20°) + 0,0000000586 \ (t - 20°)\right]$ . (J. Amer. chem. Soc. 57. 2532—36. Dez. 1935. Cambridge, Mass.)

H. Elsner v. Gronow, Die Bildungswärme des Tricalciumsilicats bei 1300°. Es liegt eine endotherme Rk. mit einer sehr kleinen Wärmetönung vor, die nach 2 verschiedenen Verff. zu 2,1 u. 3,1 cal/g als Restglied von Kreisprozessen ermittelt wird. Die Umwandlungswärme des β-2CaO·SiO₂ in das γ-2CaO·SiO₂ bei 675° wird mit 8,8 cal/g gegenüber 6,0 cal/g bei 20° angegeben. Da die D. des C₃S kleiner ist als die D.D. des CaO u. β-C₂S, muß die Bldg. des C₃S aus CaO + β-C₂S ein endothermer Effekt sein. (Zement 25.61—62.30/1.1936.)

ELSNER v. GRONOW.

André de Passillé, Beitrag zum Studium einiger Ammoniumsalze der Arsen-, Phosphor- und Antimonsäuren und direkte Bestimmung der Oxydationswärmen des Arsens. Ausführliche Fassung der C. 1936. I. 1391 referierten Arbeit. (Ann. Chim. [11] 5. 83—146. Jan. 1936.)

Senzo Hamai, Über die Absorption von Chlorwasserstoff durch verschiedene organische Lösungen und die Ermittlung der Absorptionswärme. II. (I. vgl. C. 1936. I. 1191.) Vf. mißt die Absorption von HCl in 1,1,2-Trichlorāthan u. Pentachlorāthan bei 20, 15 u. 12°. Die Absorptionswärme von HCl in 1,1,2-Trichlorāthan errechnet sich zu 3600 cal/Mol, die in Pentachlorāthan zu 2200 cal/Mol. Der Vergleich der Löslichkeiten dieser Stoffe für HCl mit anderen Eigg. (Molvol., Eötvössche Konstante, Bindungsenergie u. a.) läßt eine gewisse Regelmäßigkeit erkennen. (Bull. chem. Soc. Japan 10. 207—11. 1935. [Orig.: engl.])

Takesi Nagata und Tomoyosi Kawada, Experimente über die Ausbreitung der Flammenfront. Es wurden Verss. angestellt über die Ausbreitung einer Flammenfront auf einer ebenen, horizontalen oder geneigten Oberfläche. Die Ausbreitungsgeschwindigkeit verläuft zwischen Tempp. von 20—200° im allgemeinen linear mit der Temp. Um die Flamme bilden sich Luftwirbel, die bei geneigter Oberfläche die Fortpflanzungsgeschwindigkeit ungefähr exponentiell herabsetzt. (Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. 27/28. Nr. 585/600; Bull. Inst. physic. chem. Res. [Abstr.], Tokyo 14. 52—53. 1935. [Nach engl. Ausz. ref.])

#### A4. Kolloidchemie. Capillarchemie.

F. F. Nord und F. E. M. Lange, Kryolyse, Diffusion und Größe von Partikeln. Vff. hatten darauf hingewiesen (vgl. C. 1933. I. 790), daß beim Gefrieren von wss. kolloiden Lsgg. von lyophilen Biokolloiden je nach den vorliegenden Konzz. die Teilchengröße verschieden verändert wird. Die Verss. werden an Natriumoleat-, Eialbuminu. Polyacrylsäurelsgg. weitergeführt, deren Diffusionsgeschwindigkeit, vor u. nach dem Gefrieren bei —17 bzw. —79°, gemessen wurde. Aus den Verss. schließen die Vff., daß bei Lsgg. bis zu 1°/₀ das Gefrieren eine Disaggregation der Teilchen, einer größeren Diffusionsgeschwindigkeit entsprechend, mit sich bringt, während bei Konzz. über 1,5°/₀ eine Aggregation stattfindet. Nur frisch bereitete Lsgg. von Polyacrylsäure machen eine Ausnahme. Diese Beobachtungen werden in Zusammenhang gebracht mit der vorübergehend vermehrten Aktivität von gefrorenen Zymase-, Peroxydase-

u. Tyrosinaselsgg., der Trägerthcorie der enzymat. Wirksamkeit u. der erhöhten Fruchtbarkeit des Bodens nach kräftigem Frost. (Nature, London 135. 1001. 1935. Berlin, Univ., Departm. of Veterinary Physiology.)

JUZA.

Syuzo Miyake, Die rauchlose Zone um einen erhitzten Platindraht. In Rauch von Zigaretten, Bzn.,  $TiO_2$ ,  $SnO_2$ ,  $P_2O_5$ ,  $H_2SO_4$  u.  $NH_4Cl$  wird die um einen h. Pt-Draht sich bildende, rauchlose Zone photographiert, u. die Photometrierung ergibt die Breite B. Bei gleichen Tempp. geben alle Stoffe, außer  $H_2SO_4$  u.  $NH_4Cl$ , die gleiche Breite, für die leichter flüchtigen  $H_2SO_4$  u.  $NH_4Cl$  ist die Zone breiter. Die Abhängigkeit von B von Temp. u. Druck läßt sich darstellen durch  $B=C\Theta^a/p$ , worin  $\Theta$  die Temp.-Differenz zwischen Draht u. Gefäßwand, C u. a von dem App. abhängige Konstante sind. Die Geschwindigkeitsverteilung der Konvektionsströmung wird durch ein Fiberplättehen bestimmt. Der Abstand des Maximums vom Draht ist bei allen Tempp. größer als die Breite der rauchlosen Zone. Ihre Bldg. läßt sich zum mindesten qualitativ durch den Magnus-Effekt erklären, zu dem Diffusionsdruck der Rauchteilchen u. Differenz des W.-Dampfdrucks an den beiden Enden des Teilchens hinzukommen. Ein Einfluß eines magnet. oder elektr. Feldes auf die Breite der rauchlosen Zone konnte nicht festgestellt werden. Die untersuchte Erseheinung zeigt in ihrer Abhängigkeit von Druck u. Temp. einen ähnlichen Charakter wie die wärmeleitende Gasschicht an h. Körpern. (Rep. aeronaut. Res. Inst. Tôkyô Imp. Univ. 10. 85—106. 1935. Tokio, Imp. Univ. [Orig.: engl.])

D. S. Subbaramaiya, Über die Depolarisation der Tyndallstreuung in Kolloiden. Vf. bestimmt die Depolarisation des durch kolloide Lsgg. gestreuten Lichtes durch Messung von drei Größen:  $\varrho_u$ ,  $\varrho_v$  u.  $\varrho_h$ , in denen  $\varrho$  das Verhältnis der Intensität der schwachen zur Intensität der starken Komponente ist u. die Suffixe u, v, h andeuten, daß das einfallende Licht 1. unpolarisiert, 2. eben polarisiert mit vertikalem elektr. Vektor u. 3. eben polarisiert mit horizontalem Vektor ist. Auf Grund der bestehenden Theorien über die Streuung an kolloiden Teilchen kann man bei Kenntnis der drei genannten Größen Schlüsse auf Größe u. Gestalt der kolloiden Teilchen ziehen: 1. Für kleine, sphar., isotrope Teilchen ist  $\varrho_u = 0$ ,  $\varrho_v = 0$ ,  $\varrho_h = 0$ . 2. Für kleine anisotrope Teilchen ist  $\varrho_u$  endlich u. kleiner als 1,  $\varrho_v = \varrho_u/(2-\varrho_u)$  u. auch kleiner als 1 u.  $\varrho_h = 1$ . 3. Für große sphär. isotrope Teilchen ist  $\varrho_u$  endlich u. kleiner als 1,  $\varrho_v = 0$  u.  $\varrho_h = 0$ . 4. Wenn allgemein die kolloiden Teilchen weder klein, noch sphar., noch isotrop sind,

haben  $\varrho_u$ ,  $\varrho_v$  u.  $\varrho_h$  endliche Werte kleiner als 1. Die Messungen zeigen, daß z. B. das verwendete S-Sol ziemlich große Teilchen hat u. daß deren Anisotropie u. Größe mit der Zeit etwas ansteigt. In ähnlicher Weise werden Ölemulsionen, Arsensulfidsole u. Caseinlegg. untersucht. (Proc. Indian Acad. Sci. 1. Sect. A. 709—16. 1935. Bangalore, Departm. of Physics, Indian Inst. of Science.)

R. S. Krishnan Über die Demolarisation der Tundallstreuung in Kolloiden. Es

R. S. Krishnan, Über die Depolarisation der Tyndallstreuung in Kolloiden. Es wird versucht, theoret. Beziehungen zwischen den Größen  $\varrho_u$ ,  $\varrho_v$  u.  $\varrho_h$  (vgl. vorst. Ref.) abzuleiten. Die Gesamtstreuung ist auf zwei Ursachen zurückzuführen: 1. die Streuung infolge der endlichen Größe der Teilchen, die im übrigen sphär. u. isotrop sind u. 2. die Streuung, die auf der verschiedenen Orientierung der nichtsphär. u. anisotropen Teilchen beruht. Es wird die Gleichung  $\varrho_u = (1+1/\varrho_h)/(1+1/\varrho_v)$  abgeleitet u. an den vorstehend referierten Messungen geprüft. (Proc. Indian Acad. Sci. 1. Sect. A. 717—22. 1935. Bangalore, Departm. of Physics, Indian Inst. of Science.)

D. V. Gogate und Duleh Sinha Kothari, Über die Theorie der Oberflächenspannung von flüssigen Metallen. Die Oberflächenspannung der fl. Metalle ist sehr viel größer als die anderer Fll. (Cd, Pb, Cu, Hg ~ 500, verschiedener organ. Fll. ~ 25). Die Oberflächenspannung der Metalle wird von den Vff. vom Standpunkt der Elektronentheorie der Metalle aus behandelt. Von der Fermi-Dirac-Statistik der Bewegung von Elektronen in ebenen, monomolekularen Filmen ausgehend, wird eine Formel für die Oberflächenspannung abgeleitet. Die berechneten Werte werden mit den beobachteten verglichen, die Übereinstimmung ist befriedigend. (Philos. Mag. J. Sci. [7] 20. 1136—44. Dez. 1935. Delhi Univ., Physics Departm.)

F. Seelich, Über anormale Oberflächenspannungen verdünnter wässeriger Phenollösungen. Bei der Messung der Oberflächenspannung wss. Phenollsge nach der Ringabreißmethode stellt Vf. fest, daß die Werte Schwankungen unterliegen, indem sie bei ruhigem Stehen langsam, durch mehrmaliges Ringabreißen sprunghaft steigen, durch Umschütteln oder Umgießen unter Abspülen der Wand oberhalb des Fl.-Meniscus sprunghaft (um ca. 20 dyn) fallen. Fügt man festes Phenol oder eine sehr konz. Lsg. zu W. oder verd. Lsg., so beobachtet man zunächst starken Abfall, danach langsames

Ansteigen der Oberflächenspannung. — Vf. nimmt zur Deutung dieser Erscheinungen an, daß dimeres Phenol, dessen Existenz in konz. Lsg. nach Literaturangaben sicher ist, oberflächenaktiver ist, in der Grenzschicht sich anreichert u. sich nur langsam zur capillarinaktiveren monomeren Form aufspaltet. Beim ruhigen Stehen scheidet sich an der Gefäßwand oberhalb des Fl.-Spiegels diese dimere Form aus der Dampfphase ab; beim Umschütteln geht diese oberflächenakt. Form wieder in die Fl. über. (Z. physik. Chem. Abt. A. 173. 121—28. 1935. Paris, Inst. Pasteur.)

Alan Newton Campbell und Sidney Katz, Die Viscosität von flüssigem Phosphor. Die absol. Zahigkeit von fl. Phosphor wurde in einem Viscosimeter nach OSTWALD zwischen 20 u. 140° gemessen. Unterkühlungen unter 20° waren nicht erreichbar. Die Viscositāt betrāgt 0,0231-0,0071 Poise in guter Übereinstimmung mit Dobiński (C. 1935. I. 1188). Zur Prüfung, ob oberhalb des F. in der Schmelze ein temperaturveränderliches Gleichgewicht zwischen einfachen u. assoziierten Moll. vorhanden ist, wurde P langere Zeit auf 80—120° erhitzt, in Eis abgekühlt, um das Gleichgewicht einzufrieren, in einem Thermostaten auf 45° erwarmt u. in rascher Folge so lange gemessen, bis konstante Werte erreicht wurden. Einfluß von Licht wurde durch Verwendung roten Lichts ausgeschaltet. Bei Ausgangstempp. von 80° zeigte sich keine Anderung, bei 100-120° nur Anzeichen einer Viscositätsabnahme, während bei eintretender Assoziation die Viscosität zunehmen müßte. Vff. folgern daraus, daß sich entweder die Gleichgewichtsanderung nicht als Viscositätsanderung bemerkbar macht infolge der Bldg. von isomeren u. nicht polymeren Prodd. oder aber, was wahrscheinlicher sei, daß die Einstellung des Gleichgewichts so schnell erfolgt, daß sie bei der Verfestigung bereits vollkommen ist. Werden die Verss. nach Andrade (C. 1932. I. 650) ausgewertet, so ergibt sich wie bei DOBIŃSKI Assoziation unterhalb 45°. (J. Amer. chem. Soc. 57. 2051-55. Nov. 1935. Winnipeg, Canada, Univ. of Monitoba, Dep. of Chem.)

Grinnell Jones und Holmes J. Fornwalt, Die Viscosität des Deuteriumoxyds und seiner Mischungen mit Wasser bei 25°. Die Viscosität  $\eta$ , gemessen nach der Methode von Jones u. Talley (C. 1933. II. 1555) von 97,6°/ $_{0}$ ig. D $_{2}$ O u. 6 verschiedenen D $_{2}$ O/H $_{2}$ O-Gemischen, sowie von nahezu reinem W. wird mit der Viscosität von gewohnlichem W. verglichen. Für reines D $_{2}$ O (spezif. Gewicht = 1,107 90) wird aus den gemessenen Daten die relative Fluidität  $\Phi = 1/\eta$  zu 0,813 04, die Viscosität  $\eta$  zu 1,229 96 extrapoliert. Für die D $_{2}$ O/H $_{2}$ O-Gemische besteht nahezu lineare Proportionalität zwischen der D. der Proben u. der Viscosität. Die Abweichung der beobachteten Werte gegenüber den nach der Gleichung:  $\Phi = 1/\eta = 1 + A$  ( $\Delta s$ ) + B ( $\Delta s$ ) $^{\circ}$  (wobei  $\Delta s$  der D.-Unterschied gegenüber gewöhnlichem W. bedeutet) berechneten Werten beträgt 0,006°/ $_{0}$ . BINGHAMS Gesetz über die additive Fluidität in binären Gemischen [E. C. BINGHAM, Fluidity and Plasticity (MC GRAW-HILL, 1922) S. 165], das nur eine willkürliche Konstante enthält, wird durch die gefundenen Daten auf 0,01°/ $_{0}$  erfüllt. (J. chem. Physics 4. 30—33. Jan. 1936. Harvard Univ., Mallinckrodt Chemical Lab.)

Grinnell Jones und Holmes J. Fornwalt, Die Viscosität von Salzlosungen in Methylalkohol. In der von JONES u. DOLE (C. 1930. I. 18) angegebenen Beziehung für die Abhangigkeit der relativen Viscosität von Salzlsgg. von der Konz.  $c, \eta = 1 + A \sqrt{c} \pm B c$ , ist A nach der Theorie von FALKENHAGEN, DOLE u. VERNON (vgl. C. 1930. I. 802. 2849; **1932**. I. 2817; **1933**. I. 2370) für Methylalkohol als Lösungsm. wesentlich größer als für wss. Lsgg., der damit zusammenhangende GRUNEISEN-Effekt (Wiss. Abh. physik.-techn. Reichsanst. 4 [1905]. 151. 237) daher wesentlich ausgeprägter. Daher werden die relativen Viscositäten von reinem KCl, KBr, KJ u.  $NH_4Cl$  in reinstem CH<sub>2</sub>OH (D.<sup>25</sup> 0,786545 g/ml) in der früher beschriebenen Apparatur (vgl. JONES u. TALLEY, C. 1933. II. 520) bestimmt. Für Konz. bis c = 0.01 gibt die Gleichung von JONES u. DOLE die Resultate von KJ-Lsgg, mit einer mittleren Abweichung von 0,002% für die relativ. Viscosität wieder, für Konzz. zwischen 0,027 u. 0,35 ergibt die von ONSAGER u. FUOSS (C. 1933. I. 572) angegebene Gleichung die bessere Übereinstimmung, aber Abweichungen für niedrigere u. höhere Konzz. Für NH4Cl, KCl u. KBr gilt das gleiche, der Grüneisen-Effekt ist gut ausgeprägt. Die Viscosität der untersuchten Lsgg. ist stets größer als die des Lösungsm., der Koeff. B stets positiv. Die Berechnung von A auf Grund der Theorie von FALKENHAGEN zeigt soweit Übereinstimmung mit den gefundenen Werten, daß die Theorie in ihren Fundamenten als richtig angenommen werden kann. A ist rund 3-mal so groß wie in wss. Lsg. (J. Amer.

chem. Soc. 57. 2041—45. Nov. 1935. Cambridge, Mass., Harvard Univ., Mallinckrodt Lab.)

HUTH.

Henry Vogels, Etudo expérimentale de la fluorescence et de la phosphorescence de colorants adsorbés sur gels colloidaux. Paris: Gauthier-Villars. (96 S.) 20 fr.

## B. Anorganische Chemie.

J. Emeléus und K. Stewart, Die Oxydation von Siliciumhydriden. Teil I. Wird O<sub>2</sub> durch eine feine Capillare in SiH<sub>4</sub> von etwa 1 mm Druck einstromen gelassen, so tritt Selbstentzundung des Gasgemisches erst dann ein, wenn der O2 einen bestimmten Druck erreicht hat. Selbstentzundung kann auch beobachtet werden, wenn SiH4- $O_2$ -Gemische, die unter sehr geringem Druck stehen, allmählich komprimiert werden. Bei einem Gesamtdruck von 1 at explodieren SiH<sub>4</sub>- $O_2$ -Gemische mit weniger als  $40^0/_0$  SiH<sub>4</sub> von selbst schwach. Bei Gemischen mit  $40-60^0/_0$  SiH<sub>4</sub> ist die Explosion so stark. daß die Apparatur zertrümmert wird. Bei noch stärkerem SiH,-Geh. wird die Explosion wieder schwächer. Rk.-Gemische mit weniger als etwa  $30^{\circ}/_{0}$  SiH<sub>4</sub> entzünden sich bei Raumtemp. u. Atmosphärendruck nicht, werden sie aber auf  $100^{\circ}$  erhitzt u. wird dann der Druck allmahlich verringert, so tritt bei einem scharf bestimmten Druck Explosion ein. Vff. untersuchen den Einfluß verschiedener Faktoren auf die untere u. obere Druckgrenze, zwischen denen Gemische von SiH4 u. O2 von selbst entflammen. Die untere Explosionsgrenze wird bei Raumtemp. in 30-40 cm langen Rk.-Gefäßen mit Durchmessern von 1,03, 1,24, 1,86 u. 2,67 cm in der Weise bestimmt, daß zu bestimmten  $O_2$ -Mengen (etwa 0,01—0,2 mm) im Dunkeln SiH<sub>4</sub> (etwa 0,05—1 mm) bis zum Auftreten einer Flamme hinzugelassen wurde, wobei der  $O_2$ -Geh. so lange vermindert wurde, bis gerade noch Entflammung eintrat. Eine Reihe von solchen Grenzdrucken wurden für verschiedene SiH4-Drucke gemessen u. die Ergebnisse graph. dargestellt. Um reproduzierbare Resultate zu erhalten, war es notwendig, die Innenseite des Rk.-Gefäßes mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zu überziehen. Die Punkte, welche diejenigen SiH<sub>4</sub>- u. O<sub>2</sub>-Mengen angeben, bei deren Mischung gerade noch Explosion eintritt, liegen annähernd auf hyperbelähnlichen Kurven, deren Lage vom Durchmesser des Rk.-Gefäßes abhängig ist. Die Kurven weichen für größere Durchmesser des Rk.-Gefaßes von der Hyperbelform stärker ab als für kleinere. In Übereinstimmung mit der Theorie der Kettenrkk. von SEMENOFF (Chemical Kinetics and Chain Reactions, 1933, S. 376) ist das Prod.  $d^2 \cdot p_{02} \cdot p_{\text{SIH}4}$  (d = Durchmesser des Rk.-Gefäßes, p = Partialdruck) für die untere Grenze annähernd konstant. Anwesenheit von 0,110 mm  $N_2$  setzt die untere krit. Druckgrenze herab u. in Übereinstimmung mit der Theorie von SEMENOFF ist der Ausdruck  $d^2 \cdot p_{O_2} \cdot p_{SiH_4} [1 + p_{N_2}/(p_{O_2} + p_{SiH_4})]$  konstant. Die Entflammung der Si $H_4$ -O2-Gemische trat an der unteren Grenze nicht sofort ein, sondern je nach der Gaszus. 20—300 Sek. nach Herst. der Mischung. Die obere Explosionsgrenze wird bei 100° für verschieden zusammengesetzte SiH<sub>4</sub>-O<sub>2</sub>-Gemische derart bestimmt, daß zu dem mit fl. N2 kondensierten SiH4 die gewünschte Menge O2 gegeben wurde u. nach dem Verdampfen des SiH4 u. Eintauchen des Rk.-Gefaßes (10 cm lang, Durchmesser 1-2 cm) in sd. H<sub>2</sub>O der Druck ganz allmählich durch Abpumpen bis zum Eintreten der Explosion gesenkt wurde. Die so gefundenen Drucke  $(p_E)$  lassen sich durch die Gleichung  $p_K = 436 \cdot p_{\rm SIH_4}/p_{\rm O_2} + 88$  wiedergeben.  $p_K$  bleibt konstant, auch wenn der Durchmesser des Rk.-Gafäßes von 1 auf 2,2 cm steigt. Verss. über die Temp.-Abhängigkeit von pk ergeben, daß unterhalb von 84° ein SiH<sub>4</sub>-O<sub>2</sub>-Gemisch mit 30°/<sub>0</sub> SiH<sub>4</sub> sich bei der Druckerniedrigung von selbst nicht mehr entzündet. Der Einfluß von N<sub>2</sub> u. von He auf den Totaldruck der oberen krit. Grenze ist sehr gering. Oberhalb der oberen Druckgrenze findet nur eine äußerst langsame Rk. zwischen SiH<sub>4</sub> u. O<sub>2</sub> statt. Geringe Mengen von C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, SO<sub>2</sub>, Bzl., A., C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>J, CHCl<sub>3</sub> u. CH<sub>3</sub>·CO·CH<sub>3</sub> setzten die obere Explosionsgrenze herab. Die Erniedrigung durch C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> u. SO<sub>2</sub> wird quantitativ bestimmt, wobei sich ergibt, daß bei konstantem Verhaltnis SiH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> die Beziehung zwischen dem oberen Grenzdruck u. dem Verhältnis Fremdgas/O2 annähernd linear ist. Die Versuchsergebnisse werden eingehend diskutiert u. für den Rk.-Mechanismus folgende Gleichungen, welche die experimentellen Resultate befriedigend wiedergeben, vorgeschlagen: Primarrkk.: 1. SiH<sub>4</sub> + 0 = SiH<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>0; SiH<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> = SiH<sub>2</sub>O + O; Sekundarrk.: 1. SiH<sub>2</sub>O + O<sub>2</sub> = SiH<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + O; 2. SiH<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> = SiO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O + O. Diese Annahmen werden durch die Isolierung von polymerisiertem SiH<sub>2</sub> durch Schwarz u. Heinrich (C. 1935. I. 1840) u. von SiH<sub>2</sub>O durch Stock u.

SOMIESKI (C. **1923**. I. 723) gestützt. (J. chem. Soc. London **1935**. 1182—89. Imperial College.)

T. R. Hogness, Thomas L. Wilson und Warren C. Johnson, Der thermische Zerfall von Silan. SiH4 wurde durch Einw. einer Lsg. von NH4Br in fl. NH3 auf Mg2Si gewonnen, über  $P_2O_5$  getrocknet u. durch fraktionierte Dest. von höheren Homologen befreit. Die Unters. des therm. Zerfalls geschah bei Tempp. von 380 $-490^{\circ}$  u. verschiedenen Drucken, unterhalb 370° vollzieht sich die Zers. nur sehr langsam, während bei Tempp. oberhalb 500° die Rk. mit zu großer Geschwindigkeit abläuft. Der Unters.-Kolben war zur Erreichung einer besseren Temp.-Konstanz mit einem Cu-Mantel umgeben, der sich bei der Messungstemp. einstellende Druck wurde an einem Hg-Manometer abgelesen. Die im einzelnen wiedergegebenen Ergebnisse zeigen, daß die Rk. homogen verläuft u. von der ersten Ordnung ist. Aus der Temp.-Abhängigkeit des Gleichgewichts u. nach der Gleichung —  $\Delta H = R d \ln K/d (1/T)$  ermitteln die Vff. die Aktivierungswärme zu 51,7  $\pm$  2 kcal/Mol. — Der bei dem Zerfall des Si $H_4$  entstehende Wasserstoff wirkt hemmend auf den Ablauf der Rk. Diese Erscheinung ist nicht auf eine Adsorption von  $H_2$  durch das in feiner Verteilung vorliegende Si zurückzuführen. Anzeichen für eine Rückbldg. von Si $H_4$  aus Si u.  $H_2$  wurden nicht beobachtet. — Die Diskussion ihrer Resultate u. der Vergleich mit dem Zerfall des Methans (vgl. RICE u. DOOLEY, C. 1935. II. 1526) führt die Vff. zu dem Schluß, daß die therm. Zers. des Si $H_4$  in zwei Stufen vor sich geht: I. Si $H_4$  = Si $H_2$  +  $H_2$ ; II. Si $H_2$  = Si +  $H_2$ . Daneben findet in geringem Umfange eine Rk.: Si $H_2$  +  $H_2$  = Si $H_4$  statt. (J. Amer. chem. Soc. 58. 108—12. Jan. 1936. Chicago, Illinois, George Herbert Jones Lab. d. Univ.) WEIBKE.

Xavier Thiesse, Einwirkung von Oxydationsmitteln auf Natriumhypoferrit. (Vgl. C. 1935. II. 3078.) Es wurde zunächst die Einw. von Cl<sub>2</sub> auf gesätt. Lsgg. von Natriumhypoferrit [Fe(ONa)<sub>2</sub>] in NaOH verschiedener Konz. (35, 40, 50 u. 60—70°/<sub>0</sub> NaOH) untersucht. Man erhält verschiedene Rk.-Prodd.: Bei 35°/<sub>0</sub> Fe(OH)<sub>3</sub>, bei 45°/<sub>0</sub> einen uneinheitlichen Nd., bei 50°/<sub>0</sub> Fc(ONa)<sub>3</sub>·10 H<sub>2</sub>O u. bei 60—70°/<sub>0</sub> Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Na<sub>2</sub>. — Bei Zugabe von Pb(OH)<sub>2</sub> zu einer w. 50°/<sub>0</sub> NaOH enthaltenden Fe(ONa)<sub>2</sub>-Lsg. erhält man unter vorübergehender Bldg. von feinen schwarzen Nadeln (Pb oder Pb<sub>2</sub>O) als instabiles Zwischenprod. u. unter H-Entw. Natriumferrit. Natriumferratlsgg. erhält der Vf. durch Zugabe von NaOCl zu einer Natriumhypoferritlsg. (C. R. hebd. Seances Acad. Sci. 201. 1135—37. 1935.)

Jean Herman, Über die Autoxydation der Eisen-, Mangan- und Kobalthydroxyde. Es wurde die Selbstoxydation von  $Fe(OH)_2$ ,  $Mn(OH)_2$  u.  $Co(OH)_2$  untersucht, u. zwar unter der experimentellen Bedingung, daß bei der Fällung der Hydroxyde das Metallsalz gegenüber dem zur Fällung benutzten KOH im Überschuß vorhanden war. Bei  $Fe(OH)_2$  steigt die Menge fixierten  $O_2$  proportional mit der Zeit an u. erreicht innerhalb 2 Min. einen Grenzwert; dieser Grenzwert erhöht sich mit steigendem Alkaligeh. Bei Mn(OH)\_2 tritt innerhalb der ersten Min. eine sehr starke  $O_2$ -Absorption ein, die später langsam proportional mit der Zeit sich ebenfalls einem Grenzwert nähert. Bei Kobalt bildet sich bei Unterschuß von Alkali ein grüner Nd., der sich unter den vorliegenden experimentellen Bedingungen als nicht oxydierbar erwies. Ist Alkali im Überschuß, so bildet sich ein blauviolettes Hydroxyd, das stark  $O_2$  absorbiert. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 202. 419—20. 5/2. 1936.)

Henri Guerin, Einwirkung der Hitze auf die Ortho-, Pyro- und Metaarseniate des Calciums und des Strontiums. Die Orthoarseniate des Ca u. Sr können, ohne ihre Zus. zu ändern, im Vakuum bis auf 1200° erhitzt werden. Die Pyroarseniate wurden im Vakuum gleichmäßig von 400 auf 1100° angeheizt; dabei wurde die Zers. der Prāparate durch die Messung des bei der Zers. sich einstellenden Sauerstoffdruckes kontrolliert. Bei 800° beginnt die Zers., prozentual am größten ist sie für das Ca-Salz bei 1100° u. für das Sr-Salz bei 1000°. Endprodd. der Zers. sind die Orthoarseniate. Die Metaarseniate beginnen sich bei 500° zu zersetzen; bis 800° bilden sich die Pyro-, darüber die Orthoarseniate. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 201. 1133—35. 1935.) Juza.

Jean Amiel, Über einige organische Cupritetrachloride und Cupritetrabromide. Beschreibung der Verbb.: I. (NH<sub>3</sub> - C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> [CuCl<sub>4</sub>], II. [(β)-NH<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>)<sub>2</sub> [CuCl<sub>4</sub>], III. (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>NH)<sub>2</sub> [CuCl<sub>4</sub>], IV. (C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>NH)<sub>2</sub> [CuCl<sub>4</sub>], V. (NH<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>NH)<sub>2</sub> [CuCl<sub>4</sub>], VI. (C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>NH)<sub>2</sub> [CuBr<sub>4</sub>], VIII. (C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>NH)<sub>2</sub> [CuBr<sub>4</sub>], VIII. (C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>NH)<sub>2</sub> [CuBr<sub>4</sub>], IX. (H<sub>2</sub>NC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>NH)<sub>2</sub> [CuBr<sub>4</sub>], X. (C<sub>9</sub>H<sub>1</sub>NH)<sub>2</sub> [CuBr<sub>4</sub>], Sie werden analog wie die C. 1936. I. 302 beschriebenen Verbb. dargestellt, wobei die Lsgg. bei 60° unter vermindertem Druck eingedampft werden. Bei I werden die Lsgg. abgekühlt, u. die Fällung wird

durch Zugabe von HCl herbeigeführt. Die Cupritetrachloride sind gelb, die Tetrabromide schwarz. Die Verbb. sind an der Luft beständig, in einer Reihe von organ. Lösungsmm. unl., wl. in A. In W. Lsg. u. Dissoziation; Essigsäure löst die Chloride beim Erwärmen, die Bromide auch in der Kälte. Basen u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> führen Zers. herbei; beim Schmelzen ebenfalls Zers. Angaben über das Aussehen der Krystalle, ihre D. u. Löslichkeit in Aceton. Mit dem Piperazin entstehen nicht gleich die wasserfreien Verbb., sondern erst die ebenfalls gelb bzw. schwarz gefärbten Hydrate mit 2 H<sub>2</sub>O, die ihr W. im Vakuum leicht abgeben. Außerdem werden, je nachdem, ob das Cu-Salz oder das der Base im Überschuß vorliegt, die Verbb. XI. (H<sub>2</sub>NC<sub>4</sub>H<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>) [CuCl<sub>3</sub>]<sub>2</sub>, braun. XII. (H<sub>2</sub>NC<sub>4</sub>H<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>) [CuBr<sub>3</sub>]<sub>2</sub>, XIII. 2 (H<sub>2</sub>NC<sub>3</sub>H<sub>8</sub>NH<sub>2</sub>) Cl<sub>2</sub>, CuCl<sub>2</sub>, 4 H<sub>2</sub>O grun u. XIV. 2 (H<sub>2</sub>NC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>NH<sub>2</sub>)Cl<sub>2</sub>, CuCl<sub>2</sub>, 4 H<sub>2</sub>O, XII u. XIV. schwarz, erhalten. (C. R. hebd. Seances Acad. Sci. 201. 964—66. 18/11. 1935.)

# D. Organische Chemie.

D. Allgemeine und theoretische organische Chemie.

H. K. Pal und A. C. Guha, Krystallstruktur von Hexauthylbenzol  $C_6(C_2H_5)_8$ . Die Ergebnisse einiger goniometr. u. röntgenograph. Messungen werden mitgeteilt: Trikline Krystalle mit dem Achsenverhaltnis a:b:c=1,004:1:0,610;  $\alpha=58^{\circ}$  5′,  $\beta=103^{\circ}$  54′,  $\gamma=123^{\circ}$  43′. Aus Drehkrystallaufnahmen wurden die Identitätsperioden  $a=9,90,\ b=9,84,\ c=6,10$  Å erhalten. 1 Mol. im Elementarkörper. Der Krystall besitzt ein Symmetriezentrum, u. wahrscheinlich ist auch das Mol. zentrosymm. Das Gitter hat große Ähnlichkeit mit dem des entsprechenden Methylderiv. (Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. [Abt. A. d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] 92. 392—94. Dez. 1935. Calcutta, Indian Assoc. for the Cultivation of Science.)

Giovanni Devoto und M. Ardissone, Polare Struktur der Betaine. 2. (1. vgl. C. 1934. II. 3753.) Die wie in der 1. Mitt. gemessenen Dielektrizitätskoeff. (D.-Koeff.) einer Reihe von Betainen, die alle amphotere polare Formen haben, werden mitgeteilt. — Betain der α-Brom-p-amino(trans-)zimtsäure, p-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N+·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CH:CBr·COO<sup>-</sup>, D.-Koeff. + 102; m-Amino(trans-)zimtsäure, m-NH<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CH:CH·COQH, D.-Koeff. + 34; Betain, m-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N+·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CH:CH·COO<sup>-</sup>, D.-Koeff. + 71; Betain der m-Amino-α-phenylcis-zimtsäure, m-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N+·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CH:C(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)COO<sup>-</sup>, D.-Koeff. ea. + 25; Betain der m-Amino-α-phenyl(trans-)zimtsäure, D.-Koeff. + 90; Pyridin-α-carbonsäure, D.-Koeff. + 10; Pyridin-β-carbonsäure, D.-Koeff. + 33; Chinolin-α-carbonsäure, D.-Koeff. + 11; Chinolin-γ-carbonsäure, D.-Koeff. + 40; Trigonellin, D.-Koeff. ~ +35. (Gazz. chim. ital. 65. 1235—39. Dez. 1935. Mailand, Univ.)

Jean-J. Trillat und Hans Motz, Über Irrtumer bei der Deutung der Elektronenbeugungsdiagramme von organischen Substanzen. Vff. haben durch Elektronenbeugung an dünnen Metallfolien gezeigt, daß sich unter Umständen metall. Flächen mit einer sehr dünnen Schieht orientierter Moleküle von aliphat. Charakter bedecken. Auch Folien aus Nitro- u. Acetylcellulose, Celluloid, Polystyrolen, Kautschuk usw. liefern Diagramme, die sich nicht von den erwähnten Diagrammen unterscheiden u. auf die gleiche Bedeckung mit einer dünnen Schicht orientierter Moleküle hinweisen. Sie verschwinden bei längerer Durchstrahlung mit Elektronen u. beim Waschen mit fettlösenden Substanzen. Es bleibt dann nur das Diagramm des Trägermaterials übrig. Die den dünnen orientierten Schichten zugeordneten Elektrodenbeugungsdiagramme wurden häufig als Diagramme der Trägermaterials angesehen. (C. R. hebd. Seances Acad. Sci. 200. 1466—68. 1935.)

E. F. Seberg, Zur Frage der atomaren Gleichgewichte in den Kohlenwasserstoffmolekulen der Reihe CH=C-CH<sub>2</sub>-R. Bei der Einw. von alkoh. oder festem KOH auf 1,2-Dibrom-3-phenylpropan (I) bzw. 1,2-Dichlor-3-phenylpropan wurde, mit einer Ausnahme, stets Methylphenylacetylen (II) erhalten. Nur bei der Einw. von pulverformigem KOH auf I bei 115—120° u. 43 mm konnte auf Grund der Oxydationsprodd. auch Phenylallen nachgewiesen werden. Somit zeigen die Verss. nicht nur die Unbestandigkeit der intermediären Allengruppierung, sondern auch die des Ausgangs-KW-stoffs, Benzylacetylen, das nach der Bldg. sofort in II übergeht (vgl. FAVORSKI, Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 50 [1918]. 557). (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 5. (68.) 1016—19. 1935. Leningrad, Staats-Univ.)

B. W. Tronow und L. P. Kulew, Bestimmung der Aktivität ungesättigter organischer Verbindungen nach der elektromotorischen Kraft ihrer Reaktion mit Natrium. (Vgl. C. 1935. I. 2794.) Bei der Addition von Na an Doppelbindungen (C=O, C=N etc.) findet Elektronenabgabe statt, die zur Ausbldg. einer EK. führen kann. In der gleichen Apparatur, die früher zur Best. des akt. Wasserstoffs diente, wurde die Einw. von Na auf eine große Reihe ungesätt. Verbb. untersucht. Da die gefundenen Potentialdifferenzen nicht groß waren, wurde zwecks Verminderung der positiven Ladung des an der mehrfachen Bindung beteiligten C-Atoms Komplexbldg. mit NaJ herangezogen, das sich in vielen organ. Verbb. selbst noch nach Zusatz von Bzl. löst. Eine erhebliche Erhöhung der EK, wurde auf diese Art beim Mesityloxyd, Cyclohexanon, Benzophenon u. a. crziclt. Dadurch unterscheiden sich diese Verbb. deutlich von den Verbb. mit akt. Wasserstoff. Die Aktivität der Carbonylgruppe (besonders groß bei Ketonen u. Aldeliyden, nicht jedoch bei Estern u. Säuren) hängt stark von der Lage im Molekül ab. Die NO<sub>2</sub>-Gruppe in Nitroverbb. (CH<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> reagiert wie CH<sub>2</sub>=N(=C)OH) verhält sich ganz anders als in den Estern der Salpetersäure. Bzgl. der tabellar zusammengestellten Vers.-Ergebnisse muß auf das Original verwiesen werden. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 5 (68). 1007-15. 1935. Tomsk, Industrie-Inst.) BERSIN.

N. K. Juraschewski, Über die Hydrierung ungesättigter Verbindungen. Es wird über die Hydrierung von 12 Paaren ungesätt. Verbb. mittels Pd-Ni in alkoh. Lsg. berichtet. Entgegen der Annahme von Lebedew ist der Substitutionsgrad der doppelten Bindung nicht der ausschlaggebende Faktor für die Geschwindigkeit u. die Reihenfolge der katalyt. Hydrierung von Athylenverbb. in Gemischen. Es lassen sich 3 Fälle unterscheiden: 1. entweder verläuft die Hydrierung hintereinander, 2. die zweite Komponente des Gemisches reagiert schon vor der endgultigen Hydrierung der ersten u. 3. beide Komponenten werden gleichzeitig hydriert. Der Grund hierfür scheint nach Ott in dem ungleichen Energieinhalt der einzelnen Verbb. zu liegen. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.; Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 5. (67.) 1098—1107. 1935. Akad. d. Wiss.)

J. Böeseken und E. Arrias, Über die Geschwindigkeit der Oxydation von Sulfiden und Sulfoxyden mit Peressigsaure. Die Oxydation von Sulfiden mit Peressigsaure in essigsaurer Lsg. führt in der I. Rk.-Stufe zu den Sulfoxyden u. in einer II. Rk.-Stufe zu den Sulfonen; es ist anzunehmen, daß Rk. II. sehr viel langsamer als Rk. I. verläuft. Um dies zu überprüfen, messen Vff. die Kinetik der Oxydation von Diphenylsulfoxyd u. 4,4'-Dibromdiphenylsulfoxyd mit Peressigsaure. Darst. der Praparate u. Durchführung der Messungen, die Umsetzung wird durch jodometr. Titrationen verfolgt, werden beschrieben. Die beiden untersuchten Stoffe reagieren nahezu mit der gleichen Geschwindigkeit; die Geschwindigkeit der Sulfoxydoxydation ist die gleiche wie die der Sulfidoxydation, die obige Vermutung ist somit bestätigt. Rk. I. durfte einige hundertmal schneller verlaufen als Rk. II. Vff. weisen schließlich darauf hin, daß die Oxydation des p.p'-Dibromdiphenylsulfids viel kleiner als die des Br-freien Sulfids ist. Die Geschwindigkeitskonstanten sind: Diphenylsulfid ±1,02 (23,9°), 4.4'-Dibromdiphenylsulfid 0.53 (22,8°), Diphenylsulfoxyd 4,5·10-3 (24°) u. 4.4'-Dibromdiphenylsulfoxyd 6,6·10-3 (23,2°). (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 54 ([4] 16). 711—15. 15/10. 1935. Delft, Lab. de Chimie Organique de l'Univ. Technique.)

F. H. Cohen und J. P. Wibant, Uber die Kinetik der Nitrierung des Benzols. Bei der kinet, Unters. der Nitrierung von Bzl. in Essigsaureanhydrid zeigte es sich, daß die Verhältnisse viel verwickelter liegen als dies der Arbeit von Wibaut (Beeneil Trav. chim. Pays-Bas 34 [1915]. 246) zu entnehmen ist. Vff. fanden nämlich, daß unter den gewählten Vers. Bedingungen HNO, verhältnismäßig schnell mit Essigsaureanhydrid reagiert. Die Ergebnisse der kinet. Unters. der Rk. HNO, Essigsaureanhydrid deuten darauf hin. daß sich erst Acetylnitrat bildet, das mit dem Anhydrid weiter reagiert; das Verhältnis der Geschwindigkeiten dieser beiden Rkk. ist weder sehr groß, noch sehr klein. Ferner warde die Nitrierungsgeschwindigkeit von Bzl. in Essigsaureanhydrid gemessen; durch gleichzeitige HNO, nämlich mit dem Losungsm. u. mit dem Bzl., getrennt verfolgt werden. Die Schlußfolgerung von Wibaut (l. c.), daß die Rk. mit Bzl. 2. Ordnung ist, ist nicht richtig. Es zeigte sich, daß in Essigsäureanhydrid die Geschwindigkeit der Nitrierung durch HNO, katalyt, erhöht wird. Erreicht die HNO, Konz. einen gewissen Wert, so üht weitere Zunahme nur noch wenig Einfluß auf die Nitrierungsgeschwindigkeit aus. Die Ordnungzahl der HNO, u. HNO, zusammen wurde

zu 3, die von Bzl. zu 1 bestimmt, worans sich für die Nitrierung die Gleichung d x/d t = k  $(A-x)^8$  (B-x) ergibt, die die Anfangsstrecke der Rk. befriedigend darstellt (während dieser Strecke ist die Einw. der HNO<sub>3</sub> auf das Lösungsm. zu vernachlässigen). Durch Integration dieser Gleichung wurden bei den Tempp, 25, 18 u. 0° Konstanten erhalten, mit denen die Aktivierungsenergie zu 5833 u. die Aktivierungsentropie zu 14,7 berechnet wurden. Acetylnitrat in Essigsäureanhydrid nitriert Bzl. nur sehr langsam. In Eg. nitriert HNO<sub>3</sub> Bzl. nicht oder höchstens sehr langsam. Dagegen findet in CCl<sub>4</sub> (in Ggw. von wenig Essigsäureanhydrid) durch HNO<sub>3</sub> eine schnelle Nitrierung von Bzl. statt, die durch weiteren Essigsäureanhydridzusatz sehr stark gehemmt wird; wahrscheinlich setzt sich hier die HNO<sub>3</sub> verhältnismäßig sehnell zu Acetylnitrat um. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 54 ([4] 16), 409—27, 1935. Amsterdam, Univ.) Corre.

Richard A. Ogg jr., Der Mechanismus der Addition von Halogenen an Äthylenbindungen. Vf. schließt aus den hisher vorliegenden Beobachtungen, daß die Halogenaddition an Äthylen-KW-stoffe in Lsg. u. im Dunkeln durch Halogenionen katalysiert

wird u. in folgenden 2 Phasen verläuft:

1.  $Br^- + RCH = CHR + RCHBr - C^-HR$ 2.  $RCHBr - C^-HR + Br_2 + RCHBr - CBrHR + Br^-$ 

(J. Amer. chem. Soc. 57. 2727—28. Dez. 1935. Stanford Univ., Calif., Dep. of Chemistry.)

H. MAYER.

T. D. Stewart und Bernhardt Weidenhaum, Die Reaktion zwischen Äthylen und Chlor in Gegenwart von Chloracceptoren. Die Photochlorierung von Äthylen, Für

die Addition von Cl2 durch Athylen im Licht wird die Beziehung:

 $-d \left[ \operatorname{Cl}_{2} \right] / d t = k \cdot J_{abs} = K J_{o} \left[ \operatorname{Cl}_{2} \right]$ gefunden. Ein entsprechendes Rk.-Schema wird angegeben. Die Quantenausbeute wurde nicht bestimmt, sie ist sicherlich hoch, da unter geeigneten Bedingungen Explosion stattfindet. Äthylen muß eine hohe Stoßausbeute haben. Bei Zusatz von  $H_2$ zum Cl<sub>2</sub>-Athylengemisch reagiert Cl<sub>2</sub> im Dunkeln nicht merkbar mit H<sub>2</sub> u. im Licht zu 10,7% des reagierenden Cl<sub>2</sub> bei einem [H<sub>2</sub>]/[Athylen]-Verhältnis von 9,6 zu 1. Die Rkk. von Cl2 mit Athylen in Pentan- u. Athylenchloridlegy, wurde bei Tempp, von 0 bis 25° u. Konz.-Verhältnissen von 0,5—2 durch Zusammengießen der gel. Rk.-Partner u. Stoppen der Rk. mit wss. KJ-Lsg. untersucht. Die Rk. verläuft sehr sehnell. Bei Athylenchlorid als Lösungsm. werden 10% des reagierenden Cly in Substitution verbraucht, bei Pentanleg. entsprechend 37—73%, u. zwar um so mehr, je größer das Verhältnis [Athylen]/[Cl], ist. Die daraus sich ergebenden Möglichkeiten für die Kettenrk., die hier durch 2 Reaktionswege gekennzeichnet ist, werden diskutiert. Danach unterbindet Athylen einerseits die n. Kette der Pentanchlorierung, gibt aber andererseits eine neue Möglichkeit für die Substitutionsrkk. (J. Amer. chem. Soc. 57. 2036-40. HUTH. Nov. 1935. Berkeley, Univ., Chem. Lab.)

R. Spence und W. Wild, Photochemische Zersetzung vom Methylfolid in Gasphase, allein und in Gegenwart von Wasserstoff und Stickoxyd, Wegen Unstimmigkeiten in der früheren Literatur wurde die photochem. Zers. von CH2J untersucht. Die Gase wurden in einem mit Eiswasser gekühlten Quarzgefäß 250 Min, dem Licht einer Hg-Lampe ausgesetzt, die Rk.-Prodd. analysiert u. die Quantenausbeuten bestimmt, Die Ergebnisse sind wegen der geringen Menge der Rk.-Prodd. u. den nicht ausschließbaren Schwankungen der Lichtintensität nicht exakt reproduzierhar. Während sich CH<sub>2</sub>J in Ggw. von O<sub>2</sub> sehr schnell mit einer Quantenausbeute von 2 zers., hatte der Zusatz von H<sub>2</sub> prakt. keinen Einfluß auf den Zers.-Grad, wie man aus dem Vergleich der CH<sub>4</sub>-Ausbeuten bei den Verss, ohne u. mit H<sub>2</sub> ersehen kann. Frühere Angaben über Ausbeuten von 1:10° bei Stößen zwischen CH2-Radikalen u. H2 werden dadurch bestätigt. Reaktionskinet, schwer erklärbar ist die Bldg, von CH, bei der Zens. von CH<sub>3</sub>J allein. Ein größerer Teil des freigesetzten J. resgiert rückwarts unter Eldg, höherjodierter Prodd. Die Ggw. von NO blieb ohne Wiky.; das CH3-Radikal ist dem. nach nicht imstande, die N-O-Bindung aufzubrechen, was die Annahme nabelegt, daß die CH2J-Zers, in Ggw. von O2 über eine unbeständige Zwischenverh, CH2O2 verläuft. (Proc. Leeds philos. lit. Soc. Sci. Sect. 2. 141-44. Jan. 1936. Look, Univer-Eitat, Phys.-Chem. Lebor.) SCHMELING.

Remy Cantieni, Uber die Gellfürbung der Gemische von Pyridin mit Zuckern, einwertigen Alkoholen und Aceton durch ultraviolates Licht. (Vzl. C. 1925. II. 2043.) Ebenso wie Fructose (I), aber in geringerem Maße, beschleunigen Glucose, Galuktose, Echrzucker u. Müchzucker das Gelbwerden von 1%, wss. Pyridinisge, im ultravioletten Licht u. hemmen andererseits das Ausbleichen des "Photopyridins" im Tageslicht.

Reines Methanol (5 ccm + 0,05 ccm Pyridin) wirkt nur wenig beschleunigend auf die Gelbfärbung, verzögert aber das Ausbleichen noch mehr als I. 50-75% ig. wss. Methanol wirkt zwar beschleunigend, das Photoprod. ist aber nur wenig beständiger als bei Pyridin u. W. allein. Reiner Alkohol verlangsamt das Gelbwerden von Pyridin im ultravioletten Licht; A.-Photopyridin bleicht noch langsamer aus als Methanol-Photopyridin. Aceton wirkt verzogernd auf die Photopyridinbldg. (Helv. chim. Acta 18. 1420-27. 2/12. 1935. Basel, Univ., Physikal.-chem. Anst.)

N. A. Yajnik, D. N. Goyle und M. L. Wadhera, Die Inversion von Rohrzuckerlösung im tropischen Sonnenlicht. Zur Prüfung der Feststellung von DHAR (Z. anorg. allg. Chem. 119 [1921]. 177), daß Strahlung die Wrkg. von Katalysatoren erhöht, wird die Inversion von Rohrzucker-Lsgg. im Sonnenlicht untersucht. Ohne Zusatz von Katalysatoren verläuft die Inversion sehr langsam (k = 0.00011) im Licht bei konstanter Temp., bei Zusatz von 1/4-n. HCl u. H2SO4 steigt die Rk.-Konstante von k=0,00328 bzw. 0,00217 für die Dunkelrk. auf k=0,00401 bzw. 0,00247 bei Bestrahlung. (Z. anorg. allg. Chem. 225. 24—28. 8/11. 1935. Lahore, Univ. u. Forman

Christian Coll., Chem. Lab.) A. Guillaume und G. Tanret, Hydrolyse von Glucosiden und andern organischen Verbindungen im ultravioletten Licht. Nachstehende organ. Verbb. werden in Ggw. von O. in 20/0ig. wss. Lsg. bei 32-350 bis zu 24 Stdn. mit ultraviolettem Licht bestrahlt. Die Größe der Hydrolyse wird durch Messung des Red.-Vermögens u. Änderung des opt. Drehungsvermögens bestimmt. Bei Salicin betragt die Hydrolyse nach 24 Stdn. 64º/o, sie wird durch Temp.-Erhöhung u. Saurezusatz beschleunigt, durch Alkali verlangsamt. Glucose u. das Oxydationsprod. Salicylsaure konnten isoliert werden. Bei

HELMY. Von Phenolglucosiden wurden ferner untersucht: Gentiopikrin, Coniferin, Arbutin, Methylarbutin. Xanthorhamnin hydrolysiert nicht. Alkoholglucoside sind widerstandsfähiger: Phlorrhizin, α- u. β-Methylglucosid sind nach 24 Stdn. zu rund 5º/o hydrolysiert; Amygdalin wird in 12 Stdn. zu 30º/o zerlegt, Saccharose zu 4,75º/o, Maltose u. Trehalose zu 1,2%, Lactose 0%, Äthylacetat 1,2%, Acetylsalicylsaure 21,6%, Glycerinmonobutyrat 29% (gleich der Wrkg. einer Lipase), Asparagin 2%, Harnstoff, Polypeptide u. Proteine, wie Glycylglycin, Glycyltyrosin, Glycylalanin,

Helicin ist die Hydrolyse nach 18 Stdn. beendet. Sie gehorcht dem Gesetz von WIL-

Ovalbumin sind nach 12 Stdn. nicht zers. (C. R. hebd. Scances Acad. Sci. 201. 1057 bis 1060. 1935.)

T. Alty und O. Johnson, Die Kataphorese von Teilchen der Fettsäuren und verwandter Verbindungen. Da nach Verss. von ADAM u. JESSOP (J. chem. Soc. London 1925. 1863) Fettsauren in Luft so erstarren, daß die unpolaren Enden an Luft grenzen u. die COOH-Gruppen im Innern liegen, sollten Fettsäureteilchen sich kataphoret. wie Paraffine verhalten, es sci denn, daß die polare Gruppe ihren Einfluß längs des ganzen Molekuls (15-25 A!) geltend macht. Letzteres ist jedoch tatsächlich der Fall. - Vff. messen nach der Proc. Royal Soc., London. Ser. A. 106 [1924]. 315 beschriebenen Methode, bei der ein in der Horizontalachse eines mit Fl. gefüllten rotierenden Rohres befindliches Teilchen sich unter dem Einfluß eines Feldes längs dieser bewegen kann, die Kataphoresegeschwindigkeit kleiner Zylinder aus Paraffin, Cetyl-, Laurylalkohol, Palmitin., Myristin., Laurin. u. Erucasaure, wobei die endosmot. Bewegung der Fl. durch Experiment u. Rechnung berucksichtigt wird. Die endosmot. Geschwindigkeit kleiner Glaszylinder nimmt stetig mit steigender Leitfahigkeit (variiert durch HCl-Zusatz) ab; sie wird nicht beeinflußt von der Ggw. organ. Moll. in der Fl. - Die kataphoret. Geschwindigkeit der untersuchten Fettsaureteilchen nimmt im Laufe einiger Tage erheblich ab, wobei die ursprunglich nicht benetzbaren Teilchen benetzbar werden, was auf Durchtrankung der Teilchen mit W. zurückgefuhrt wird. Die Geschwindig-keiten u. ihre zeitliche Veränderung sind von der Leitfahigkeit des Mediums abhängig; sie sind um so großer, je kurzer die Kette; die Beweglichkeit der ungesatt. Eruca- ist jedoch größer als die der gesätt. Säuren. - Die Beweglichkeiten steigen in der Reihenfolge Alkohol < Saure < Saureamid (<KW-stoffe) (Beispiel: Cetylalkohol usw.). (Philos. Mag. J. Sci. [7] 20. 129-45. 1935. Saskatchewan [Canada], Univ.) Lecke.

William D. Harkins, Herman E. Ries ir. und Everett F. Carman, Oberflachenpotentiale und Kraft-Flachebeziehungen von monomolekularen Filmen. II. d-Pimarsaure und Tetrahydro-d-pimarsaure. (I. vgl. C. 1934. I. 1296.) Es wurden zunächst die Beziehungen zwischen Druck u. Oberflächengröße u. der Dicke von Filmen von d-Pimarsaure u. Tetrahudro-d-pimarsaure, die auf 0,01 Mol. HCl-Lsg. bergestellt waren, bestimmt. Die Dicke einer monomolekularen Lage ist für beide Substanzen etwa 12 Å,

die molekulare Oberfläche etwa 53 Ų, doch ist es möglich, den Film bis auf etwa 43 Ų zu komprimieren, was der Oberfläche zweier KW-stoffketten entspricht. Der Film der ungesätt. Verb. widersteht Drucken bis zu etwa 17 Dynen; etwas niedriger liegt der Wert der gesätt. Verb. Das Potential beträgt für die Tetrahydroverb, etwa 200 mV, für die d-Pimarsäure etwa 100 mV. Die Kompressibilitätskoeff, betragen für die gesätt. Verb. 0,0068, für die ungesätt. 0,010. Die Struktur der Säuren wird mit der von Cholesterin verglichen. (J. Amer. chem. Soc. 57. 2224—27. Nov. 1935. Chicago, Illinois.)

M. T. Salazar, Über die Konstitution der Capillarschicht in Malachitgründösungen. Durch Malachitgrün wird die Oberflächenspannung des W. erniedrigt. Vf. untersucht mit der Tropfenmethode die Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der Malachitgrünkonz. (0,6—16,5 g/100 cem) u. findet, daß die Oberflächenspannung dieser Legg. von einer bestimmten Konz. ab (0,5 g/100 cem) linear mit der Malachitgrünkonz. abfallt. Mit Hilfe der Gibbsschen Gleichung berechnet der Vf. aus seinen Messungen die Konz. des an der Grenzfläche fl.-gasförmig angereicherten Malachitgrüns u. findet Werte von 5,0—9,7 g·10<sup>-8</sup>/qem; von der sehon oben angeführten Konz. ab sind auch diese Werte konstant. Der Vf. berechnet schließlich die Dieke der Malachitgrünschicht zu 6,97·10<sup>-8</sup> em u. den Durchmesser eines Moleküls zu 8,94·10<sup>-8</sup> em; die Werte stimmen mit ähnlichen Messungen überein u. lassen die Anwendbarkeit der Gibbsschen Formel erkennen. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 201. 1120—28, 1935.)

Paul Ruggli und Paul Jensen, Chromatographische Adsorption von Teerfarbstoffen und Zwischenprodukten. II. Derivate des α- und  $\beta$ -Naphthols. (I. vgl. C. 1935. II. 440.) Beim Studium der Beziehungen zwischen der Adsorbierbarkeit der Farbstoffe u. ihrer chem. Konst. konnten Vff., die Adsorptionsfähigkeit des mit Ca aktivierten  $Al_2O_3$  u. die der Baumwolle vergleichend, eine konstitutiv bedingte Selektion wahrnehmen: die Stärke der Adsorbierbarkeit von Poly-I-Säurefarbstoffen (C. 1931. I. 3114) durch  $Al_2O_3$  stand in einem gewissen Verhältnis zur Größe der Moleküle, u. die Adsorptionsfähigkeit der Baumwolle gegenüber Benzidinfarbstoffen variierte mit Anderungen in der Konst. — Konstitutive Einflüsse traten auch hervor bei Adsorptionsverss. mit wss. Lsgg. von Azofarbstoffen, die α- u. β-Naphthol als Kupplungskomponente enthielten. Die stärkere Adsorbierbarkeit von II im Vergleich zu I legte die Annahme nahe, daß eine OH-Gruppe in  $\beta$ -Stellung die Adsorption begünstigt; dafür spricht auch das gleichsinnige Verh. der 2-Naphthol-4-sulfosäure u. der 1-Naphthol-4-sulfosäure (nachgewiesen durch Kupplung des entwickelten Chromatogramms mit diezotierter Echtrot ITR-Base). Dagegen zeigte der Befund, daß III ebenso gut wie II

I N=N·C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>·SO<sub>4</sub>Na OH OH N=N·C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>·SO<sub>4</sub>Na

adsorbiert wird, daß der Kupplungsort maßgebende Bedeutung erlangen kann. Die bisherigen Beobachtungen führen somit zu der Regel, daß o-Oxyazofarbstoffe besser adsorbiert werden als p-Oxyazofarbstoffe. — Als die 3 Farbstoffe ohne Sulfogruppen in organ. Lösungsmm. untersucht wurden, ergaben sich ganz andere Verhältnisse. — Demnach sind, soweit ersichtlich, für die Klärung der Vorgänge an der Grenzfläche fl.-fest nicht nur Konst.-Fragen, sondern auch die Art des Lösungsm. u. des Adsorbens zu berücksichtigen. (Helv. chim. Acta 19. 64—68. 1/2. 1936. Basel, Univ., Anstalt für organ. Chemie.)

#### D. Praparative organische Chemie. Naturstoffe.

Chao-Lun Tseng, May Hsü und Mei Hu, Darstellung von Alkylbromiden nuch dem Phosphortribromidverfahren. II. Darstellung von Capryl-, Cyclohexyl- und tert.-Amylbromid. (I. vgl. C. 1934. II. 1606.) Caprylbromid [Octyl-(2)-bromid]. In 130 g Octanol-(2) (Kao u. Yen, C. 1934. II. 1607) unter Eiskühlung u. Ruckfluß 30 g PBr<sub>3</sub> eingetropft, nach Stehen über Nacht mit kleiner Flamme 2—3 Stdn. eben gekocht, nach Erkalten bei guter Trennung obere Schicht abgehoben, andernfalls 100 cem W. zugefügt u. untere Schicht abgetrennt, 2-mal mit je 10 cem konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, dann mit 1°/sig. Sodalsg. u. W. gewaschen, mit Kolonne fraktioniert, Fraktion 189—191° gesammelt. Ausbeute 163 g = 84,5°/s. Nicht sehr beständig, bald ungesätt. u. braun infolge HBr-Abspaltung, nach 4—5 Tagen schwarz. — Cyclohexylbromid. Ganz analog aus Cyclohexanol. Kp. 163—165°. Ausbeute 76°/s. Nach einigen Tagen hellbraun. —

XVIII. 1. 188

tert.-Amylbromid. Aus tert.-Amylalkohol. Kp. 106—109°. Ausbeute 82—83°/<sub>6</sub>. Ähnlich unbeständig wie Caprylbromid. (Sei. Quart. nat. Univ. Peking 5. 371—74. 1935.)

LINDENBAUM.

Chao-Lun Tseng, Teh-Sen Ho und Pin-Teh Chia, Darstellung von n-Butylbromid. Vff. haben die verschiedenen Verff. der Umwandlung von n-Butylalkohol in n-Butylbromid durchgeprüft u. geben von jedem die brauchbarste Vorschrift an. — 1. Mit NaBr u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. In eisgekühltes Gemisch von 94 cem W., 103 g (1 Mol.) NaBr u. 74 g (1 Mol.) techn. C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>·OH 139 g konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getropft, 2 Stdn. gekocht, gebildetes C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Br abdest., nacheinander mit W., 5 cem H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Sodalsg. u. W. gewaschen, mit en. 3g CaCl<sub>2</sub> getrocknet u. dest., Fraktion 101—104° gesammelt. Ausbeute 109.2g=79,7°/<sub>0</sub>. Der 12-fache Ansatz gab 83,3°/<sub>0</sub>. Mit mehr NaBr (bis 2,5 Moll.) Erhöhung bis auf 97°/<sub>0</sub>, aber wegen höherer Kosten nicht ratsam. — 2. Mit KBr u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Ausführung ebenso. Ausbeuten meist einige °/<sub>0</sub> geringer. Höchstausbeute (92,6°/<sub>0</sub>) mit 3 Moll. KBr. — 3. Mit HBr u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. In eisgekühltes Gemisch von 50,7 g konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. 168,8 g 48°/<sub>0</sub>ig. HBr (1 Mol.) allmählich 74 g (1 Mol.) techn. C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>·OH eingetragen, weitere 40 g konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> eingetropft, 5 Stdn. gekocht, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Br abdest. usw. wie oben. Ausbeute 127 g = 92,6°/<sub>0</sub>. Erhöhung der HBr-Menge oder Vergrößerung des Ansatzes von geringer Wrkg. (ca. 95°/<sub>0</sub>). Ohne H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Ausbeute viel geringer. — 4. Mit PBr<sub>3</sub>. (Vgl. C. 1934. H. 1606.) In 74 g (1 Mol.) techn. C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>·OH unter Eiskühlung 91 g (¹/<sub>3</sub> Mol.) PBr<sub>3</sub> getropft, 2 Stdn. in Eis stehen gelassen, allmählich zum Kochen erhitzt, nach beendeter HBr-Entw. (Nebenrk.) das C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Br entweder durch Trennung der beiden Schiehten oder durch Dampfdest. oder durch direkte Dest. isoliert. Ausbeute beiden Schiehten oder durch Dampfdest. oder durch direkte Dest. isoliert. Ausbeute beiden Schiehten oder durch Dampfdest. oder durch direkte Dest. isoliert. Ausbeute beiden Schiehten oder durch Dampfdest. oder durch direkte Dest. isoliert. Ausbeute beiden Schiehten oder durch Dampfdest. oder durch direkte Dest. isoliert. Ausbeute beiden Schiehten oder durch Dampfdest. oder durch Erenier C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>·OH (nur 72,8 g PBr<sub>3</sub>) e

A. J. Kretow und J. F. Komissarow, Thioketone der Fettreihe. I. Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf Ketone der Fettreihe. Nachdem die Einw. von P<sub>2</sub>S<sub>3</sub> auf Methyläthylketon zu keiner Umsetzung geführt hatte, wurde die Rk. zwischen P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> u. Aceton, Methyläthylketon, Diāthylketon, Dipropylketon u. Diisobutylketon in Toluollsg. untersucht. Die Ausbeuten sind gering. Die 3 ersten Ketone lieferten dimere Thioketone, während aus Diisobutylketon hauptsächlich monomeres Diisobutylkhioketon erhalten wurde; das Thioketon aus Dipropylketon stellte ein Gemisch von Monomerem

u. Dimerem dar, wobei das erstere überwog.

Versuche. Dithioacton, Kp. 182—185°. — Dimethyläthylthioketon, (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>S)<sub>2</sub>, Kp.<sub>18</sub> 120—130°. HgCl<sub>2</sub>-Additionsverb., C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>Cl<sub>2</sub>S<sub>2</sub>Hg. — Didiāthylthioketon, (C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>S)<sub>2</sub>, Kp.<sub>18</sub> 135—150°. — Diisobutylthioketon, C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>S. Kp.<sub>10</sub> 105—110°. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 5 (67). 388—91. 1935.)

René Tiollais, Beitrag zur Kenntnis der Erdalkalikakodylate. I. Vf. hat Darst. u. Eigz. der 3 Erdalkalikakodylate eingehend untersucht. - 1. Ca-Kakodylat. [(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>AsO<sub>2</sub>]<sub>2</sub>Ca, 9 H<sub>2</sub>O. 60 g Kakodylsaure, 18 g Cs(OH), u. 200 ccm W. verreiben, bis die Lsg. gegen Phthalein alkal. ist. Filtrat mit 100 nig. Kakodylsaurelsg. genau neutralisieren, im Vakuum bei ca. 45° bis zur beginnenden Krystallisation einengen, nach 24 Stdn. krystallinen Nd. absaugen. Mutterlauge weiter einengen. Farblose, verfilte Kryställehen, durch Verdunsten der wss. Lsg. über H.SO4 größere Krystalle. — Die Löslichkeit des Salzes in W. nimmt bis zu 48.5° schnell zu; bei dieser Temp. schm. das Salz in seinem Krystallwasser, u. es liegt nicht mehr die Lag. des Salzes mit 9 H.O vor, sondern die gesätt. Lsg. des Monohydrats. Dessen Loslichkeit nimmt bis 640 zu; von hier ab liegt die Lsy, des wasserfreien Salzes vor, dessen Loslichkeit bis 100° fast konstant ist. Löslichkeit von 1 Teil wasserfreien Salzes in Teilen W.: 2.12 von 0°; 1.77 von 15°; 0.83 von 48.5°; 0.77 von 64°; 0.82 von 100°. 100 g Lsg. enthalten wassertretes Salz; \$9.95 g in CH<sub>5</sub>OH von  $16^\circ$ ; 5.01 g in 95-gradigem A. von  $12^\circ$ ; 16.06 g in absol. A. von  $12^\circ$ . In anderen organ. Solvenzien ist das Salz unl. — Das Salz mit 9 H<sub>2</sub>O ist bei Raumtemp, über einer H.SO, von his zu ca. 45°, aufwarts beständig, geht aber uber einer 50° ig. H. SO, in das Monohydrat über, welches bei at-Druck auch über konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bestandig ist. Im H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>- oder P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Vakuum entsteht jedoch das wasserfreie Salz. — Das Salz mit 9 H.O dehydratisiert sich bei 30° sehr langsam u. unvollständig u. unter teilweiser Zers. Es befert bei 40° in 56, bei 50° in 10, bei 60° in 4 Saln. das Monohydrat, bei 70—100° in einigen Stein, das wasserfreie Salz. Von ca. 250° ab rers, sich das Salz vollie u. hinterläßt einen Rückstand von As O., Ca-Arseniat u.

CaCO<sub>3</sub>. Bei 750° bleiben CaO u. Ca-Arseniat zurück. — Das Salz hält sich in verschlossenem Gefäß gut, aber seine konz. Lsgg. werden an der Luft durch CO2 leicht

zers. Es liefert mit H<sub>2</sub>S ein krystallisiertes Prod., wahrscheinlich ein Ca-Thiokakodylat. 2. Sr-Kakodylat, [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>AsO<sub>2</sub>]<sub>2</sub>Sr, 13 H<sub>2</sub>O. Darst analog. Hexagonale Blättehen, durch langsames Verdunsten der Lsg. über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> derbe Krystalle. Die Löslichkeit in W. nimmt bis 27° schnell zu; bei dieser Temp. schm. das Salz in seinem Krystallwasser unter Bldg. des Trihydrats. Dieses geht bei 520 in das Monohydrat über, dessen Löslichkeit bis 100° sehr wenig zunimmt. Löslichkeit von 1 Teil wasserfreien Salzes in Teilen W.: 1,27 von  $0^\circ$ ; 1 von  $15^\circ$ ; 0,65 von  $27^\circ$ ; 0,48 von  $52^\circ$ ; 0,35 von  $100^\circ$ . 100 y Leg. enthalten wasserfreies Salz: 56,08 g in CH<sub>3</sub>OH von  $12^\circ$ ; 38,40 g in 95-grädigem A. von  $15^\circ$ ; 38,60 g in absol. A. von  $15^\circ$ . In anderen organ. Solvenzien unl. — Das Salz mit 13 H<sub>2</sub>O ist bei Raumtemp. über einer H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> von bis zu ca. 42<sup>0</sup>/<sub>0</sub> aufwarts bestündig, liefert über einer  $55^{\circ}/_{\circ}$ ig.  $H_{2}SO_{4}$  das Trihydrat u. über einer mehr als  $70^{\circ}/_{\circ}$ ig.  $H_{2}SO_{4}$ das Monohydrat, welches bei at-Druck auch über konz. H2SO4 beständig ist. Im H2SO4oder P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Vakuum entsteht das wasserfreie Salz. — Das Salz mit 13 H<sub>2</sub>O dehydratisiert — im Gegensatz zum Ca-Salz — schon bei 30° ziemlich schnell (72 Stdn.) zum Trihydrat, welches auch noch bei 50° erhalten wird. Bei 60° entsteht das Monohydrat, welches noch bei 90° beständig ist. Erst bei 100° bildet sich das wasserfreie Salz. Völlige Zers. erst gegen 300°. Sonstiges Verh. analog dem Ca-Salz. — 3. Ba-Kakodylat, [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>AsO<sub>2</sub>]<sub>2</sub>Ba, 9 H<sub>2</sub>O. Darst. analog. Verfilzte Nadeln, durch Verdunsten der Lsg. über H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> derbe Krystalle. Die Löslichkeit in W. nimmt bis 53° schnell zu; bei dieser Temp. schm. das Salz in seinem Krystallwasser unter Bldg. des Trihydrats. Dieses geht bei 720 in das Monohydrat über, dessen Löslichkeit nur noch wenig zunimmt. Löslichkeit von 1 Teil wasserfreien Salzes in Teilen W.: 1,17 von 0°; 1 von 15°; 0,40 von 53°; 0,32 von 72°; 0,27 von 100°. 100 g Lsg. enthalten wasserfreies Salz: 61,46 g in CH<sub>3</sub>OH von 17°; 44,11 g in 95-gradigem A. von 15°; 42,97 g in absol. A. von 15°. In anderen organ. Solvenzien unl. — Dehydratisierung über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> von steigender Konz. u. durch Erwarmen genau wie beim Sr-Salz; Dehydratisierung bei 30° jedoch viel langsamer. Vollige Zers. oberhalb 200° u. sonstiges Verh. analog dem Ca- u. Sr-Salz. (Bull. Soc. chim. France [5] 3. 70-87. Jan. 1936.) LINDENBAUM.

René Tiollais, Beitrag zur Kenntnis der Erdalkalikakodylate. II. Krystallo-graphische Untersuchung der Erdalkalikakodylate. (I. vgl. vorst. Ref.) Ca-Kakodylat. System monoklin. a:b:c=3,363:1:2,414. — Sr-Kakodylat. System monoklin. a:b:c=1,813:1:2,335. — Ba-Kakodylat. System monoklin. a:b:c=1,5737:1:1,3332. — Weitere krystallograph. u. opt. Eigg. im Original. (Bull. Soc. chim. France [5] 3. 87-95. Jan. 1936.) LINDENBAUM.

A. W. Kirssanow und T. W. Ssasonowa, Uber Organovanadiumverbindungen. I. Die Einw. von Orthovanadinsaureamylester, (C<sub>t</sub>H<sub>11</sub>O)<sub>2</sub>VO, auf C<sub>t</sub>H<sub>2</sub>MgBr liefert hauptsachlich Diphenyl neben geringen Mengen einer braunen, A.-l., sehr O<sub>2</sub>-empfindlichen Organovanadiumverb. Mit C. H. MgJ bildet sich eine tiefblaue instabile Verb. — Wss. Legg. von  $V(\Pi I)$ -Salzen — erhalten durch elektrolyt. Red. von Vanadinsulfat — lieferten mit den Na-Salzen der Benzoe-, Salicyl-, Anthranil- u. Bernsteinsaure entsprechende Salze des 3-wertigen Vanadiums: Vanadin(III)-benzoat, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>·COO)<sub>2</sub>VOH, graugrungs. swl. Pulver; Vanadin(III)-salicylat, (o-HO·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COO), VOH, schmutzig-grünes Pulver; Vanadin(III)-anthranilat, (o-NH2·C6H4·COO)2VOH, hellgrunes Pulver; Vanadin(III)succinat, (CH.COO), VOH, hellgraues Pulver. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 5. (68.) 956-62. 1935.) BERSIN.

V. L. Hansley, Die Darstellung hochmolekularer Acyloine. Die Kondenzation aliphat. Ester zu α,β-Ketoalkoholen, den sogenannten Acyloinen, ist bisher nur an Estern von Säuren mit höchstens 6 C-Atomen ausgeführt worden (vgl. Corson, C. 1920. II. 3536). Durch Anwendung verschiedener Löeungsmm. u. geeignete Auswahl der Rk. Bedingungen ist es gelungen, Acyloine mit bis zu 36 C-Atomen herzustellen. Die Rk. zwischen Na u. den Estern erfordert 4 Atome Na auf 2 Mol Ester; es ist kein Überschuß an einem der beiden Reagenzien erforderlich. Die bei der Anwendung der früheren Verff. auf die Darst. höherer Acyloine beobachteten Mißerfolge eind durch die Unlöslichkeit der Rk.-Prodd. in den angewandten Lösungsmm. (meiet A. oder Bzl.) verursacht. Man arbeitet zweckmäßiger in Tolnol oder Xylol mit geschmolzenem u. fein verteiltem Na. Die Ester dursen keine Sauren oder OH-haltige Verbb. enthalten; diese bewirken Gelbldg., die zum Aufhören der Rk. führt. Hochmolekulare Ester neigen zur Bldg. von und Na-Derivv., wahrend Ester von niedrigerem Mol. Gew.

größere Mengen NaOCH<sub>3</sub> liefern; in beiden Fällen ist Anwendung von mehr Lösungsm. erforderlich. Bei der Darst. von Acyloinen aus Capron- oder Caprylsaure kann man bei Anwendung der Butyl- statt der Methylester mit weniger Lösungsm. auskommen. — Methylpalmitat, Kp., 190,5°. Methylstearat, Kp., 212,3°. — Darst. der Acyloine aus den sorgfaltig gereinigten Methylestern u. Na in Xylol bei 105—110° unter starkem Rühren in N-Atmosphäre; man zers. unangegriffenes Na mit Methanol, kühlt auf 80°, verd. mit W., wäscht mit Saure u. NaHCO<sub>3</sub> u. dest. das Xylol ab. Butyroin, F. — 10°. Capronoin, F. 9°. Osazon, C<sub>24</sub>H<sub>31</sub>N<sub>4</sub>, F. 119—120°. Capryloin, F. 39°. Nonyloin, F. 45°. Caprinoin, F. 51—52°. Osazon, C<sub>32</sub>H<sub>50</sub>N<sub>4</sub>, F. 79—80°. Lauroin, F. 61—62°. Acetat, C<sub>26</sub>H<sub>50</sub>O<sub>3</sub>. Osazon, C<sub>30</sub>H<sub>58</sub>N<sub>4</sub>, F. 61—63°. Myristoin, F. 71—72°. Osazon, C<sub>40</sub>H<sub>66</sub>N<sub>4</sub>, F. 44—46°. Palmitoin, F. 77—78°. Stearoin, F. 82—83°. — Darst. von substituierten Athylenglykolen durch Hydrierung der Acyloine in Ggw. von Pt bei gewöhnlicher Temp. oder von Ni bei 125—150°. Während Bouveault (Bull. Soc. chim. France [3] 31 [1904]. 670) einige Glykole in stereoisomeren Formen isolieren konnte, erhielt Vf. immer nur eine Form. symm.-Diheptadecyläthylenglykol, aus Stearoin, F. 123—124°. symm.-Di-n-undecyläthylenglykol, aus Lauroin. F. 125—126°. symm.-Di-n-heptyläthylenglykol, aus Capryloin, F. 129—130°. symm.-Di-n-amyläthylenglykol, aus Capryloin, F. 129—130°. symm.-Di-n-amyläthylenglykol, aus Capryloin, F. 125—136°. symm.-Di-n-undecyläthylenglykol, aus Butyroin, F. 123—124°. — Di-n-undecylätheon, aus Lauroin u. Wijsscher Jodlsg. in Chlf. Gelbe Krystalle aus Methanol, F. 71—71,5°. (J. Amer. chem. Soc. 57. 2303—05. Nov. 1935. Niagara Falls [New York], Du Pont De Nemours & Co., R. u. H. Chemicals Dept.)

L. Mc Master und C. R. Noller, Bildung von Amiden aus Nitrilen durch die Wirkung von Wasserstoffsuperoxyd. Veranlaßt durch die Mitt. von MURRAY u. CLOKE (C. 1935. I. 3539), berichten Vff., daß sie schon vor einigen Jahren für die RADZISZEWSKISCHE Rk. die folgenden optimalen Bedingungen ausgearbeitet haben: Nitrilmit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> u. einer zur Lsg. genügenden Menge A. versetzen, mit 6-n. NaOH lackmusalkal. machen, 4 Stdn. auf 60° erwärmen, event. durch Zusatz von mehr NaOH immer alkal. halten, nach Erkalten mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> neutralisieren, zur Trockne verdampfen, mit Chlf. extrahieren oder aus W. umkrystallisieren. In einigen Fällen wurde das Nitril ohne A. mit dem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> gerührt. Konz. des H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> variierte zwischen 3, 6, 12 u. 30°/o. Beispiele im Original. Ausbeuten an Amiden zwischen 50 u. 97°/o. Das OH' des Alkalis ist ein für die Rk. notwendiger Katalysator: Zers. des H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mit MnO<sub>2</sub>, Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> usw. ist unwirksam. (J. Indian. chem. Soc. 12. 652—53. 1935. St. Louis [Mo.], Washington Univ.)

H. Gault und T. Wendling, Über einige Ketolkondensationen des Acetessigesters mit Acetaldehyd. Ausführliche Wiedergabe einer schon kurz referierten Unters. (C. 1935. I. 3412), soweit diese den α,α-Diäthylolacetessigsäureäthylester (I) betrifft. Eingehend untersucht wurden: 1. die Faktoren, welche die Kondensation des Acetessigesters mit Acetaldehyd beeinflussen; 2. der Zerfall des I bei Tempp. bis zu 120° in Acetaldehyd u. α-Äthylolacetessigester u. weiter in Acetaldehyd u. Acetessigester bzw. H<sub>2</sub>O u. Äthylidenacetessigester; 3. die Stabilität des I in ws., alkoh. u. åth. Lsg. I ist in A. u. Ä. bei Raumtemp. ziemlich beständig u. kann aus diesen Lösungsmm. umkrystallisiert werden, zerfällt aber bei langem Stehen der Lsgg. in die obigen Spaltprodd. (Bull. Soc. chim. France [5] 3. 53—70. Jan. 1936.) LINDENBAUM.

G. W. Tschelinzew und E. D. Ossetrowa, Amidkondensationen. I. Darstellung von Acetessigsaurediphenylamid. Es ist gezeigt worden (TSCHELINZEW, C. 1935. II. 2353), daß zahlreiche mittels Na ausführbare Kondensationsrkk. ihrem Mechanismus nach zur allgemeinen Gruppe der Synthesen mit metallorgan. Verbb. gehören. Im besonderen besitzen die Kondensationen tautomerisationsfähiger natriumorgan. Verbb. einen den GRIGNARD-Synthesen analogen Rk. Verlauf, der jedoch durch die Tautomerieeigg. der metallhaltigen Komponente sein charakterist. Gepräge erhält. — Die vorliegende Unters. des Verh. der Amide unter den Bedingungen der Synthesen mit

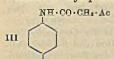
1936. I.

tautomeren natriumorgan. Verbb. führte zur Entdeckung des Verf. der Amidkondensationen. Die Rk., bei der nach l. c. nur am Stickstoff doppelt substituierte Amide

verwendbar sind, verlauft nach vorstehendem Schema.

Die Saureamide können also gleich den Estern, Ketonen u. Nitrilen als erste u. zweite Komponenten fungieren. Dabei bildet sich als metallfreies Prod. ein sekundäres Amin, dessen Basizitätsgrad unter bestimmten energet. Voraussetzungen für das Zustandekommen der Kondensation entscheidend ist: die Kondensation gelang z. B. beim N,N-Diäthylacetamid nicht, beim N,N-Diphenylacetamid verlief sie quantitativ unter Bldg. des Diphenylamins neben Acetessigsaurediphenylamid. Darst. des Acetessigsaurediphenylamids. 2,3 g Na u. 42 g Essigsaurediphenylamid wurden in 100 cem Bzl. 3 Stdn. auf dem W.-Bade erhitzt. Die mit Ä. ausgefällte u. so vom mitentstandenen Diphenylamin (90% der Theorie) befreite Na-Verb. (24,4 g) bildet ein weißes Pulver, das sich ohne zu schmelzen zers. u. mit verd. Essigsaure behandelt das Acetessigsaurediphenylamid, C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>N (21 g = 84% der Theorie) liefert. Aus verd. A. F. 86—87%. L. in Bzl., Ä., A., u. bei gelindem Erwärmen in verd. Alkalien; unl. in W. Verseifbar durch Erhitzen mit Alkali oder 18% jg. HCl; dabei konnte Aceton nachgewiesen werden. Gibt in alkoh. Lsg. mit Eisenchlorid eine dunkelviolette Färbung. (Ber. dtsch. chem. Ges. 69. 374—77. 5/2. 1936. "Lasyn"-Lab. d. Akad. d. Wissensch. d. U. d. S. S. R.) MAUR.

O. G. Backeberg, Die Einwirkung von aromatischen Diaminen auf Acetessigsäureäthylester. Je nach den Vers. Bedingungen entstehen aus primären aromat. Aminen u. Acetessigester β-Phenylaminocrotonsäureester (Rk. A) (vgl. CONRAD u. LIMPACH, Ber. dtsch. chem. Ges. 20 [1887]. 944) oder Acetessigsäureanilide (Rk. B) (vgl. KNORR, Liebigs Ann. Chem. 236 [1886]. 75). m-Phenylendiamin gibt nach Rk. B 5- oder 7-Amino-2-oxylepidin (vgl. BESTHORN u. BYVANK, Ber. dtsch. chem. Ges. 31 [1898].



796) nach Rk. A I. Vf. gelang es nicht, die von KNORR (vgl. Ber. dtsch. chem. Ges. 19 [1886]. 3303) aus p-Phenylendiamin u. Acetessigester gebildete Verb. III zu gewinnen, er erhielt stets IV. p-Aminoacetanilid gibt nach Rk. A u. B V. Aus Dianisidin wird VI, aus o-Toluidin VII, aus Benzidin Diphenylen-4,4'-bis-β-aminocrotonsäureäthylester u. VIII, das eine Doppelverb. von

NH·CO·CH··Ac  $\beta$ -aminocrotonsaureāthylester u. VIII, das eine Doppelverb. von 2 Mol 4-Ammodiphenyl-4'- $\beta$ -aminocrotonsaureāthylester u. 1 Mol Diphenylen-4,4'-bis- $\beta$ -aminocrotonsaureāthylester sein dürfte (vgl. Heidrich, Mh. Chem. 19 [1898]. 690). Während VI u. VII mit Essigsaureanhydrid nicht reagieren, bildet VIII Verb. IX. Keines der erhaltenen Prodd, konnte in ein Chinolinderiv. übergeführt werden.

Versuche. m-Phenylenbis-β-aminocrotonsāureāthylester (Ĭ), C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, aus 1 Mol m-Phenylendiamin u. 2 Mol Acetessigester (X) nach Rk. A oder B. — β-3-Acetamidophenylaminocrotonsāureāthylester (II), C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, aus m-Aminoacetanilid u. X. Aus verd. Methanol Nadeln, F. 92°. — p-Phenylenbis-β-aminocrotonsāureāthylester (IV), C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, aus p-Phenylendiamin wie I. Aus A., F. 135°; in A. mit HCl p-Phenylendiamindichlorhydrat. — β-4-Acetamidophenylaminocrotonsāureāthylester (V), C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus p-Aminoacetanilid. Aus A. Blāttchen, F. 185°. Auch nach Rk. B dargestellt. Die gleichen Komponenten im Rohr bei 150° geben neben Zers.-Prodd.: N,N'-Diacetyl-phenylendiamin, C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. — 3,3'-Dimethoxydiphenylen-4,4'-bis-β-aminocrotonsāureāthylester (VI), C<sub>26</sub>H<sub>32</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>, aus Dianisidin in Methanol. Aus A. Blāttchen, F. 132 bis 134°. — 3,3'-Dimethyldiphenylen-4,4'-bis-β-aminocrotonsāureāthylester (VII), C<sub>26</sub>H<sub>32</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, aus o-Toluidin wie VI. Aus A. F. 129—130°. — Doppelverb. VIII, C<sub>60</sub>H<sub>68</sub>O<sub>6</sub>N<sub>6</sub>, aus den Komponenten; aus Methanol F. 134°. VIII konnte nur mit Essigsāureanhydrid gespalten werden. Bldg. des Crotonsāureesters gelang nicht. — Diphenylen-4,4'-bis-β-aminocrotonsāureāthylester, C<sub>24</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, aus voriger Rk.; aus Methanol Nadeln, F. 99,5 bis 100°. — 4-Acetamidodiphenyl-4'-β-aminocrotonsāureāthylester (IX), C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, aus VIII in Bzl. u. Essigsāureanhydrid. F. 201°. K. Lsg. von IX in A. gibt mit HCl Nd. von Acetylbenzidinehlorhydrat. Mit W. Nd. von Acetylbenzidin, C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>ON<sub>2</sub>, F. 202°. (J. chem. Soc. London 1935. 1568—70. Nov. Johannesburg, Univ. of the Witwatersrand.)

G. H. Young, W. J. Keith und A. P. Honess, Krystallographische Untersuchungen über gewisse p-Toluolsulfonamide. I. Stickstoffsubstituierte Sulfonanilide. Die Krystalle der untersuchten Verbb. wurden durch 24-std. Verdunstenlassen gesätt. Lsgg. bei  $10-14^{\circ}$  hergestellt. — N-Isopropyl-p-toluolsulfonanilid. Aus A.-Äthylacetat (1:1) monokline Platten, a:b:c=1,6700:1:0,9020;  $\beta=66^{\circ}51'$ . Monoklinprismat. Klasse. — N-N-Butyl-p-toluolsulfonanilid krystallisiert in 2 allotropen Formen. Aus h. Methylalkohollsg. Platten von rhomb.-bipyramidaler Symmetrie. a:b:c=1,6700:1:0

2,1024: 1:1,5697. — Aus A. Äthylacetat (1:1) dicke monokline Platten der prismat. Klasse. Diese Krystalle wandeln sich bei Zimmertemp. in einigen Monaten in dendrit. Nadeln um, während Krystalle der rhomb. Modifikation unverändert bleiben; die letztere ist also die stabile Form. — N-sek.-Butyl-p-toluolsulfonanilid. Aus h. methylalkoh. Lsg. dicke monokline Platten der prismat. Klasse. a:b:c=2,2390:1:2,8161;  $\beta=71^{\circ}$  21' 18". (Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. [Abt. A. d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] 92. 216—20. Dez. 1935. Pennsylvania State College.)

G. H. Young, W. J. Keith und A. P. Honess, Krystallographische suchungen über gewisse p-Toluolsulfonamide. II. Stickstoffsubstituierte Sulfon-o-toluidide. (I. vgl. vorst. Ref.) N-Methyl-p-toluolsulfon-o-toluidid. Aus A.-Athylacetat (1:1) Prismen von rhomb.-bipyramidaler Symmetrie. a:b:c=0.6188:1:0.1968. N- Athyl-p-toluolsulfon-o-toluidid. Aus A.-Athylacetat (1:1) dicke Platten von monoklin-prismat. Symmetrie.  $a:b:c=0.7023:1:0.4109; \beta=88^{\circ}1'.$  — N-n-Propylp-toluolsulfon-o-toluidid. Aus A.-Athylacetat (1:1) dünne Platten von monoklinprismat. Symmetrie.  $a:b:c=1,1571:1:1,1606; \beta=83°58'.$ —N-Isopropyl-p-toluolsulfon-o-toluidid. Aus A.-Athylacetat (1:1) Prismen von monoklin-prismat. Symmetric.  $a:b:c=0.6811:1:0.4381;\ \beta=85^{\circ}51'.$  — N-n-Butyl-p-toluolsulfon-o-toluidid. Aus Methanol-Athylacetat (1:1) große plattenförmige Krystalle der monoklin-prismat. Klasse. a:b:c=1,8303:1:1,1771;  $\beta=81^{\circ}39'.-N$ -Isobutyl-p-toluolsulfon-o-toluidid. Aus Methanol-Athylacetat (1: 1) große plattenförmige Krystalle der rhomb.-bipyramidalen Klasse. a:b:c=0.5441:1:0.8371. — N-Isoamyl-p-toluolsulfon-o-toluidid. Aus Methanol-Athylacetat (1:1) dünne Platten von monoklin-prismat. Symmetrie. a:b:c=1,8953:1:1,1756;  $\beta = 84^{\circ}$  22'. (Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. [Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] 92. 395-401. Dez. 1935.) SKALIKS.

O. J. Magidsson und I. G. Silberg, Über den Mechanismus der Oxydation von o-Toluolsulfamid zu Saccharin. Vorl. Mitt. Der bei der Oxydation des o-Toluolsulfamids (I) vor der Säurebehandlung auftretende süße Geschmack des Benzoylsulfimidions (C. 1923. III. 1215) führte zur Vermutung, daß die o-Sulfamidobenzoesäure (II) nicht die unmittelbare Vorstufe des Saccharins (III) darstellt. In der Tat lieferte eine Lsg. von II in Alkali beim Ansäuern nicht III, sondern das unveränderte bitter-sauer schmeckende II zurück. Für das Auftreten von Zwischenprodd. in der Art des o-Sulfamidobenzaldehyds bzw. -benzylalkohols sprachen Verss. bei der Oxydation von I mittels CrO<sub>3</sub> in Eg. mit oder ohne Zugabe von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei —5 bis +30°. Dabei konnten folgende Verbb. isoliert werden: 1. N-Acetyl-o-toluolsulfamid, F. 132—134°; 2. N-Acetylsaccharin CH-OCOCH<sub>4</sub> F. 195—197°; 3. eine Verb., F. 174

OH.OCOCH,
SO.NHCOCH,
V
CH.OCOCH,
N.COCH,

F. 195—197°; 3. eine Verb., F. 174 bis 176° aus Bzl., die bei der alkal. Oxydation mittels KMnO<sub>4</sub> größere Ausbeuten an III liefert, als I u. möglicherweise die Konst. IV bzw. V

besitzt; 4. eine Verb. C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, F. 103—105°, die anscheinend aus 2 Mol. I u. 1 Mol. Eg. unter Austritt von 1 H<sub>2</sub>O entstanden war. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 5. (68.) 920—23. 1935.)

BERSIN.

Ralph C. Huston und Arthur H. Neeley, Halogenierung von Phenolsulfonsäuren in Nitrobenzol. Bei Verss., die Darst. von 2-Brom- u. 2-Chlor-m-kresol durch Halogenierung von m-Kresol in rauchender H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. nachfolgende Dest. mit überhitztem Dampf (Huston, Peterson u. Chen, C. 1934. I. 689. 2740) auf die Darst. von 2-Bromphenol u. 2,6-Dibromphenol zu übertragen, wurde gefunden, daß sich die Rk. mit guter Ausbeute in wasserfreiem Nitrobenzol ausführen läßt. Die SO<sub>3</sub>H-Gruppen sind gegen die Halogene beständig u. werden erst bei der nachfolgenden Dest. mit überhitztem Dampf abgespalten. — 2,6-Dibromphenol (F. 55—56°, Kp.<sub>4</sub> 80—90°, Kp.<sub>740</sub> 255—256°) u. 2-Bromphenol (Kp.<sub>4</sub> 55—60°, Kp.<sub>740</sub> 190—191°), durch Erhitzen von Phenol mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (D. 1,84) auf 100—110°, Abkühlen, Zufügen von Nitrobenzol, rauchender H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (49°/<sub>0</sub> SO<sub>3</sub>) u. Br unterhalb 10° u. nachfolgende Dest. mit Dampf bei 200°. Bei steigender H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Menge erhält man zunehmende Ausbeute an 2-Bromphenol, während 2,6-Dibromphenol abnimmt. Analog mit Cl bei 55° 2,6-Dichlorphenol, F. 66—67°, Kp.<sub>4</sub> 80—85°, Kp.<sub>740</sub> 219—220°, u. 2-Chlorphenol, Kp.<sub>4</sub> 50—55°, Kp.<sub>740</sub> 177 bis 178°. — o-Kresol liefert unter den obigen Bedingungen mit Br 6-Brom-o-kresol, Kp.<sub>740</sub> 206—207°, u. etwas 4,6-Dibrom-o-kresol, Kp.<sub>4</sub> 105°, mit Cl bei 55°—65° 6-Chlor-

o-kresol, Kp.<sub>4</sub> 45—50°, Kp.<sub>740</sub> 188—189°, u. etwas 4,6-Dichlor-o-kresol, Kp.<sub>4</sub> 73—78°.

— m-Kresol liefert bei der Bromierung bei 55—60° 2-Brom-m-kresol, C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>OBr (Prismen aus PAe., F. 61—62°, Kp.<sub>743</sub> 214—215°), 2,6-Dibrom-m-kresol (Nadeln aus PAe., F. 36,5 bis 37,5°; p-Toluolsulfonat, F. 131—132°) u. etwas 4-Brom-m-kresol. Beweis der Konst. des 2,6-Dibrom-m-kresols durch Chlorierung zu 2,6-Dibrom-4-chlor-m-kresol, das auch bei der Bromierung von 4-Chlor-m-kresol entsteht. Nadeln aus PAe., F. 68,5 bis 69,5°; p-Toluolsulfonat, F. 108—109° aus A. Bei Verss. zur Darst. von 2,6-Dibrom-m-kresol aus 2,6-Dibrom-m-kresol-4-diazoniumehlorid entstand nebenher auch das 4-Chlorderiv. — 4-Brom-m-kresol, neben 2-Brom-m-kresol beim Bromieren bei 5—10°. Nadeln aus PAe., F. 58,5—59,5°, Kp.<sub>4</sub> 103—104°. p-Toluolsulfonat, F. 112—113°. — Chlorierung von m-Kresol liefert 2-Chlor-m-kresol (F. 49—50°, Kp.<sub>4</sub> 53—57°, Kp.<sub>740</sub> 195 bis 196°), 2,4-Dichlor-m-kresol (F. 58—59°, Kp.<sub>4</sub> 75—80°, Kp.<sub>745</sub> 235—236°) u. 2,6-Dichlor-m-kresol (Kp.<sub>4</sub> 80—85°, Kp.<sub>745</sub> 239,5—240,5°). 2,4-Dichlor-6-brom-m-kresol, aus 2,4-Dichlor-m-kresol u. Cl oder aus 6-Brom-m-kresol u. Cl in Chlf. F. 58—59°. 6-Brom-m-kresol, aus der Aminoverb. nach Sandmeyer. Krystalle aus PAe., F. 38,5—39,5°. Kp.<sub>4</sub>, 70—73°, Kp.<sub>745</sub> 210—212°. 2,6-Dichlor-d-brom-m-kresol, aus 2,6-Dichlor-m-kresol u. Br oder aus 4-Brom-m-kresol u. Cl. F. 64—65°. (J. Amer. chem. Soc. 57. 2176—78. Nov. 1935. East Lansing, Michigan State College.)

A. Seyewetz, Uber die direkte Sulfonierung der chinonisierbaren Diphenole, Diamine und Aminophenole durch die Alkalisulfite. Zusammenfassende Wiedergabe früherer Unterss. von Vf. u. S. Szymson (C. 1935. I. 3785 u. früher). Aus denselben ergibt sieh, daß sieh chinonisierbare Polyphenole, Polyamine u. Aminophenole durch Alkalisulfite in Ggw. eines Oxydationsmittels (AgBr, PbO<sub>2</sub>) auf Grund einer Oxydationsreduktionsrk. direkt sulfonieren lassen. (Quatorz. Congr. Chim. ind. Paris 1934. Commun. 2. 4 Seiten. 1935.)

Maxwell P. Schubert, Vereinigung von Thiolsäuren mit Methylglyoxal. Methylglyoxal (I) u. Phenylglyoxal (II) reagieren leicht mit Thiolverbb. im Verhältnis 1:1 Mol. Es wurden 2 Typen von Verbb. erhalten, der eine gebildet durch einfache Addition, der andere durch Austritt von 1 H<sub>2</sub>O. Aber nur 2 Thiolverbb. lieferten Kondensationsprodd., nämlich Cystein u. Thioharnstoff (Pseudoform), bei welchen ein freies NH<sub>2</sub> dem SH eng benachbart ist. Die neuen Verbb. sind bei Raumtemp. beständig. Einige sind außerst ll. in W. u. werden durch Fällen mit organ. Lösungsmm. nicht krystallin erhalten. Die übrigen sind unl. in W. u. aus organ. Solventien gut umkrystallisierbar. Die von Thiolsäuren abgeleiteten W.-unl. Verbb. lösen sich leicht in NaHCO<sub>3</sub> u. werden

daraus durch Sauren gefällt.

Versuche. Darst. von Iu. II nach Riley u. Mitarbeitern (C. 1932. II. 1156. 1935. II. 998). — Verb.  $(C_5H_7O_4S)_2Hg$ . Gemisch von 20 ccm 5-molarer wss. Lsg. von Iu. 0,7 ccm Thioglykolsäure 6—8 Stdn. stehen gelassen, W. u. gesätt. HgCl<sub>2</sub>-Lsg. zugefügt, nach 24 Stdn. Nd. durch Erhitzen gel. u. abgekühlt. Krystallin, Zers. ca. 220°. — Verb.  $C_{11}H_{13}O_3NS$ . Wss. Suspension von Thioglykolsaureanilid mit 5-molarer I-Lsg. versetzt; langsam Lsg., dann neuer Nd. Aus A. + W. Nadeln, F. 70°. — Verb.  $C_{13}H_{21}O_8N_3S$ . Wss. Lsg. von Glutathion mit 5-molarer I-Lsg. versetzt, nach einigen Stdn. im Vakuumexsiccator eingeengt, in absol. A. gegossen. Weißer, bald sandiger Nd., aus W. + A. umfällbar. — Verb.  $C_{18}H_{23}O_8N_3S$ . Ebenso mit II-Hydrat. Weißer Nd. — Verb.  $C_6H_9O_3NS$ . 1. Aus Cysteinhydrochlorid u. 5-molarer I-Lsg. in absol. A.; nach Stehen über Nacht braune Lsg. filtriert u. mehrere Voll. Aceton zugefügt. Braunlicher Nd., hygroskop. 2. Wss. Lsg. der Komponenten unter H über Nacht stehen gelassen, aus der verd. Lsg. das Hg-Salz gefällt, dieses mit H<sub>2</sub>S zerlegt, Filtrat verdampft, mit wenig Aceton extrahiert, mit Essigester gefällt, aus A. + Aceton umgefällt; Prod. reiner. — Verb.  $C_4H_6ON_2S$ . Wss. Lsg. von Thioharnstoff u. I auf Eis 1—3 Tage stehen gelassen. Aus W. Krystalle, F. 159°. — Verb.  $C_{10}H_{10}O_4S$ . Wss. Suspension von II-Hydrat mit Thioglykolsaure gerührt; erst Lsg., dann neuer Nd.; 2 Tage auf Eis. Aus Chlf. Krystalle, F. 118°. — Verb.  $C_{12}H_{14}O_2N_2S$ . Ebenso aus Thiosinamin u. II-Hydrat. Aus A. + W. oder 25% ig. A. Krystalle, F. 108°. — Verb. C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>NS. Aus Thioglykolsāureanilid u. II-Hydrat in A. Aus A. Krystalle, F. 149°. Verb.  $C_{15}H_{12}O_4S$ . Ebenso mit Thiosalicylsaure. Aus A., F. 142°. — Verb.  $C_{11}H_{11}$ .  $O_3NS$ . Aus Cysteinhydrochlorid in W. u. II-Hydrat; nach Lsg. 2 Tage auf Eis. Aus A., F. 141°. — Verb.  $C_9H_6ON_2S$ . Ebenso mit Thioharnstoff. F. 222°. — Verb.  $C_{14}H_{12}$  $O_4NS$ . II-Hydrat in absol. Å. mit Cysteinbetain (vgl. unten) bis zur Lsg. gerührt, nach Stehen über Nacht in viel Essigester gegossen. Körnig, hygroskop. — Cystinbetain,  $C_{12}H_{24}O_4N_2S_2$ ,  $H_2O$ . 26 g Cystin in 200 ccm W. mit 6,5-n. KOH gel., unter Rühren gleichzeitig 67 ccm (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. weitere KOH (im ganzen 110 ccm) eingetropft, nach 20 Min. 15 ccm Eg. zugefügt, im Vakuum stark eingeengt, 500 ccm A. zugegeben, Filtrat mit 2,5 l Aceton verd. u. stehen gelassen, Nd. aus W. + Aceton umgefällt. Flavianat, C<sub>1</sub>2H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, 2 C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub>S, aus A., F. 230°. — Cysteinbetain, C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>NS, 2 H<sub>2</sub>O. Durch Red. des vorigen mit Sn u. HCl; mit H<sub>2</sub>S entzinnt, im Vakuum eingeengt u. mit Aceton gefällt. Flavianat, C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>NS, C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>S, F. 210°. (J. biol. Chemistry 111. 671—78. Nov. 1935. New York, ROCKEFELLER Inst. f. Med. Res.)

Si-Min Wang, Cheng-Heng Kao, Chung-Hsi Kao und Peter P. T. Sah, p-Brombenzhydrazid als Reagens zur Identifizierung von Aldehyden und Ketonen. p-Brombenzhydrazid (aus p-Brombenzoesaureathylester u. Hydrazinhydrat, Prismen vom F. 164°; Ausbeute 89,2°/₀) kondensiert sich mit den folgenden Aldehyden u. Ketonen in Aceton zu (aus A.) gut krystallisierenden p-Brombenzoylhydrazonen: Acetaldehyd, C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>ON<sub>2</sub>Br, Schuppen, F. 192—193°; Propionaldehyd, C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>ON<sub>2</sub>Br, Nadeln, F. 172—173°; n-Butyraldehyd, C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>ON<sub>2</sub>Br, Nadeln, F. 157—158°; n-Valeraldehyd, C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>ON<sub>2</sub>Br, schmale Platten, F. 153—154°; n-Hexaldehyd, C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>ON<sub>2</sub>Br, Platten, F. 144—145°; n-Heplaldehyd, C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>ON<sub>2</sub>Br, Prismen, F. 124—125°; Benzaldehyd, C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>ON<sub>2</sub>Br, lange Nadeln u. schmale Platten, F. 242—243°; p-Nitrobenzaldehyd, C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>Br, gelbe Platten, F. 250—251°; m-Nitrobenzaldehyd, gelbe Platten, F. 217 bis 218°; Furfurol, C<sub>12</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Br, schmale Platten, F. 218—219°; Zimtaldehyd, C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>ON<sub>2</sub>Br, schmale Platten, F. 235—236°; Aceton, C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>ON<sub>2</sub>Br, schmale Platten, F. 198 bis 199°; Methylhexylketon, C<sub>15</sub>H<sub>21</sub>ON<sub>2</sub>Br, Platten, F. 131—132°; Acetophenon, C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>ON<sub>2</sub>Br, schmale Platten, F. 192—193°; p-Methylaeetophenon, C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>ON<sub>2</sub>Br, Platten, F. 212—213°; Benzalaectophenon, C<sub>22</sub>H<sub>17</sub>ON<sub>2</sub>Br, Platten, F. 169—170°; m-Nitroacetophenon, C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>Br, Nadeln, F. 219—220°; Benzophenon, C<sub>26</sub>H<sub>15</sub>ON<sub>2</sub>Br, Platten, F. 169—170°; m-Nitroacetophenon, C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>Br, Platten, F. 128—129°; Läuvlinsäurebenzylester, C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Br, Platten, F. 128—129°; Läuvlinsäurebenzylester, C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>O

Wen Li Tung, Cheng Heng Kao, Chung Hsi Kao und Peter P. T. Sah, m-Nitrobenzoylisothiocyanat als Reagens zur Identifizierung von Aminen. m-Nitrobenzoylisothiocyanat (aus m-Nitrobenzoylchlorid u. (NH<sub>4</sub>)N: CS; aus Bzl., dann PAe. gelbe Prismen, F. 94—95°) reagiert mit den folgenden prim. u. sek. Aminen unter Bldg. gut krystallisierender m-Nitrobenzoylthioharnstoffe (vgl. DOUGLASS u. DAINS, C. 1934. I. 3050): Anilin, C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>S, gelbe rechteckige Platten, F. 153—154°; o-Nitroanilin, C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>N<sub>4</sub>S, tiefgelbe Nadeln, F. 184—185°; m-Verb., gelbe Nadeln, F. 194—195°; p-Verb., hellgelbe Nadeln, F. 178—179°; p-Chloranilin, C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>ClS, Prismen, F. 160—161°; p-Bromanilin, C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>BrS, Prismen, F. 175—176°; Methylanilin, C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>S, hellgelbe rhomb. Krystalle, F. 135—136°; o-Toluidin, C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>S, weiße, am Licht gelb werdende Platten, F. 184—185°; m-Verb., hexagonale Platten, F. 126—127°; p-Verb., Prismen, F. 158—159°; m-Nitro-p-toluidin, C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>N<sub>4</sub>S, tiefgelbe Nadeln, F. 174—175°; m-Brom-p-toluidin, C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>BrS, gelbe Nadeln, F. 182 bis 183°; α-Naphthylamin, C<sub>18</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>S, tiefgelbe Nadeln, F. 180—181°; β-Verb., gelbe Nadeln, F. 194—195°; Diphenylamin, C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>S, hellgelbe Nadeln, F. 150° (Zers.); o-Aminobenzoesäure, C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub>S, gelbe Nadeln, F. 205° (Zers.); entsprechende p-Verb., tiefgelbe Nadeln, F. 221—222°. — Einige sek. Amine bilden außerordentlich ll. Thioharnstoffderivv. u. sind deshalb schwer krystallin. zu erhalten. (Sci. Rep. Nat. Tsing Hua Univ. Ser. A. 3. 285—89. Dez. 1935.)

W. H. Mills und G. H. Keats, Die Konfiguration der Δ²-Tetrahydro- und der Hexahydrotherephthalsauren. Vff. haben die Konfiguration der geometr. isomeren Δ²-Tetrahydroterephthalsauren dadurch bestimmt, daß sie ermittelt haben, welche von ihnen in opt. Antipoden zerlegbar ist. Es hat sich ergeben, daß die BAYERsche fumaroide Modifikation spaltbar ist; die l-Form wurde opt. rein erhalten. Die maleinoide Modifikation konnte nicht gespalten werden. Folglich hat die fumaroide Form die trans- u. die maleinoide Form die cis-Konfiguration. Die beiden Tetrahydrosauren wurden sodann zu den Hexahydroterephthalsäuren hydriert, wobei die fumaroide Tetra-ausschließlich die fumaroide Hexa- u. die maleinoide Tetra-ausschließlich die maleinoide Hexahydrosaure lieferte. Die Orientierung der Gruppen > CH·CO₂H wird also bei der Red. nicht verändert. Die Resultate der Vff. bestätigen die von Malachowski u. Jankiewiczówna (C. 1935. I. 57) bzgl. der Konfiguration der Hexahydrosauren gezogenen Schlußfolgerungen. — Vff. haben auch die primären u. sekundaren elektrolyt.

Dissoziationskonstanten der Tetrahydrosauren bestimmt; die der Hexahydrosauren vgl. Kuhn u. Wassermann (C. 1928. I. 1625). Die trans-Säure ist die wenig stärkere, aber das Verhaltnis  $K_1:K_2$  ist für beide Sauren fast das gleiche. Weitere Beziehungen

physikal. Art vgl. Original.

Versuche. Darst. der Tetrahydrosauren nach BAEYER. cis-∆2-Tetrahydroterephthalsäure,  $C_8H_{10}O_4$ , aus W., F. 161°; bei  $22^\circ$ :  $K_1=0.82\times 10^{-4}$ ,  $K_2=0.81\times 10^{-5}$ ; Dimethylester,  $K_{P-30}$  148°. trans- $A^2$ -Tetrahydroterephthalsäure,  $C_8H_{10}O_4$ , aus W., F. 228°; bei  $22^\circ$ :  $K_1=1.18\times 10^{-4}$ ,  $K_2=1.19\times 10^{-5}$ ; Dimethylester,  $K_{P-30}$  152 bis  $A^2$ -Tetrahydroterephthalsäure,  $A^2$ -Tetrahydroterephthalsäure, in h. W. gel., Brucinsalz (Prismen) bis zur konstanten Drehung ( $[\alpha]_{5461}^{16} = -117,0^{\circ}$ in Chlf.) aus W. umkrystallisiert, mit NH4OH zerlegt, Brucin mit Chlf. entfernt, ammoniakal. Lsg. angesäuert u. ausgeäthert. Aus W., F. 222°, [ $\alpha$ ]<sub>5481</sub> <sup>18</sup> = -279° in A. — Tetrahydrosäuren in Eg. mit PtO<sub>2</sub> bei Raumtemp. hydriert. cis- u. trans-Hexahydroterephthalsäure, aus W., FF. 167° u. 309°. (J. chem. Soc. London 1935. 1373—75. Cambridge, Univ.) LINDENBAUM.

Haruomi Oeda, Untersuchungen über Oxysäuren und ihre Derivate. III. Katulytische Hydrierung von Acetonverbindungen von α-Oxysäuren. (I. u. II. vgl. C. 1934. II. 220. 1936. I. 985.) Entsprechend dem Verh. der Ester einerseits, der Acetale andererseits bei der katalyt. Hydrierung war zu erwarten, daß die Hydrierung der

α-Oxysäuren Acetonverbb. von bestätigt; die gebildeten Glykole

werden gegebenenfalls teilweise weiter zu einwertigen Alkoholen reduziert. Eine Ausnahme bildet der Fall mit R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; hier entstand kein Glykol, sondern β-Phenylathylalkohol u. ein KW-stoffgemisch, wahrscheinlich Toluol u. Athylbenzol. Dieses Resultat stimmt gut überein mit den von ADKINS u. Mitarbeitern (C. 1933. II. 359)

beim Mandelsaureester gemachten Erfahrungen.

Versuche. Darst. des Katalysators nach Adkins u. Mitarbeitern (C. 1932. I. 2565). Die mittels H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dargestellten Acetonverbb. wurden ohne Lösungsm. mit <sup>1</sup>/<sub>10</sub>—<sup>1</sup>/<sub>5</sub> ihres Gewichts an Katalysator gemischt u. im Schuttelautoklaven bei 240 bis 260° hydriert; Anfangsdruck 100—120 at bei Raumtemp. Die Hydrierungsprodd. wurden mit Kolonne fraktioniert. — Aceton-d,l-milchsäure (R = CH<sub>3</sub>), Kp.<sub>11</sub> 49,0 bis 49,5°. Hydrierungsprodd.: 1. Isopropylalkohol; α-Naphthylcarbamat, C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N, aus Lg., F. 104—105°. 2. Propylenglykol; Bisphenylcarbamat, C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, aus Lg., dann A., F. 143—144°. — Aceton-l-leucinsäure [R = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH·CH<sub>2</sub>], Kp.<sub>13</sub> 84,5—85,5°. Hydrierungsprodd.: 1. iso-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>·OH. 2. Isohexylalkohol, (CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub> Hydrierungsprodd: 1. 180- $C_3H_7$ -OH. 2. 180-keylatkonti, (CH<sub>3/2</sub>CH CH<sub>2</sub> CH<sub>2</sub> CH<sub>2</sub> CH<sub>2</sub> CH<sub>3</sub> (OH; 3,5-Dinitrobenzoylderiv., C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>, aus A., F. 68—69°. 3. Isohexylenglykol, C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH·CH<sub>2</sub>·CH(OH)·CH<sub>2</sub>·OH, Kp.<sub>15</sub> 111—113,5°; Bisphenylcarbamat, C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, aus Lg.-A. (5:1), F. 115—116°. — Aceton-d,l-mandelsäure (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), F. 46—47°. Hydrierungsprodd: 1. iso-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>·OH. 2. Gemisch von Toluol u. Äthylbenzol (?). 3.  $\beta$ -Phenyläthylakkohol; Phenylcarbamat, C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N, aus A., F. 78—79°. Ein anderen Verschein wirde highert die Hydrierung vorzeitig unterprophen wurde lieferte Ein anderer Vers., bei welchem die Hydrierung vorzeitig unterbrochen wurde, lieferte auch Phenylessigsāure. — Aceton-l-phenylmilchsāure (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CH<sub>2</sub>), F. 63—64°. Hydrierungsprodd.: 1. iso-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>·OH. 2. γ-Phenylpropylalkohol, Kp.<sub>13</sub> 120—121°; Phenylcarbamat, C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N, aus A., F. 45—46°. 3. akt. Benzylmethylcarbinol, Kp.<sub>25</sub> 125°; Phenylcarbamat, C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N, aus A., F. 88—89°. 4. Benzylmethylcarbinol, Kp.<sub>25</sub> 125°; Phenylcarbamat, C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N, aus A., F. 88—89°. 4. Benzylmethylcarbinol, Kp.<sub>25</sub> 2 Formen, die eine aus A., F. 108,5—109,5°, die andere aus Bzl., amorph, F. 132 bis 133°. Die beiden Formen können durch Wechsel des Lösungsm. ineinander umgewandelt werden, desgleichen die tiefer schm. in die andere durch langeres Erhitzen auf 100 bis 110° im Vakuum. Dieses Glykol vgl. HERSHBERG (C. 1934. I. 3578). (Bull. chem. Soc. Japan 10. 531-39. Nov. 1935. Tokyo, Univ. [Orig.: engl.]) LINDENBAUM.

Ben Sobin und G. Bryant Bachman, Dehalogenierung von β-Bromsauren. IV. β-Bromphenylbrenztraubensaure. (III. vgl. C. 1935. II. 3386.) Verss., durch Dehalogenierung von  $\beta$ -Bromphenylbrenztraubensaure unter verschiedenen Bedingungen nach dem Schema:  $R \cdot CHB_r \cdot CO \cdot CO_2H \rightarrow R \cdot CH : C : O + HBr + CO_2$  (I) Phenylketen darzustellen, hatten keinen direkten Erfolg, da bei Einw. prim., sek. u. tert. Amine (Pyridin u. Dimethylanilin) zwar CO<sub>2</sub> abgespalten, aber daneben nur Teere gebildet werden, während beim Kochen mit W. oder Schütteln mit Ag<sub>2</sub>O in wss. Lsg. das offenbar intermediar nach Gleichung I entstandene Phenylketen zu Phenylessigsaure weiterhydrolysiert wird: R·CH:C:O + H<sub>2</sub>O → R·CH<sub>2</sub>·CO<sub>2</sub>H. Bei höherer OH-Konz. (Sodalsg.) wird keine Phenylessigsaure gebildet, sondern als Hauptprod. cntsteht Benzoylcarbinol, welches aus dem gemäß: R·CHBr·CO·CO<sub>2</sub>H  $\rightarrow$  R·CH(OH)·CHO + CO<sub>2</sub> + HBr

entstandenen Mandelaldehyd durch Umlagerung gebildet wurde (vgl. NEF, Liebigs Ann. Chem. 355 [1907]. 247). Bei Anwendung von NaHCO<sub>3</sub> entstehen in je ca. 40% Ausbeute Phenylessigsaure u. Benzoylcarbinol u. geringe Mengen einer höhermolekularen

Verb. vom F. 218-219°. Versuche.  $\beta$ -Bromphenylbrenztraubensaure,  $C_0H_7O_3Br$ , aus Phenylbrenztraubensaure u.  $Br_2$  in  $CCl_4$  in quantitativer Ausbeute. Gelbe Nadeln (aus Bzl.), F. 103 bis 104°. Kochen mit W. ergab 77°/0, Schütteln mit Ag<sub>2</sub>O in W., zum Schluß in der Warme ergab 94°/0 Ausbeute an *Phenylessigsaure*, F. 76°. Umsetzung mit Ag<sub>2</sub>O in absol. A. ergab in 36°/<sub>0</sub> Ausbeute ein Prod. vom Kp.<sub>20</sub> 120—130°, das bei der Verseifung in Phenylessigsaure überging. Kochen mit 25°/<sub>0</sub>ig. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. führte zu *Benzoyl*carbinol, F. 85°, das durch Oxydation mit Cupriacetat in Mandelsaure, F. 118°, überging, u. Benzoesaure (vgl. EVANS, J. chem. Soc. London 35 [1906]. 125). Benzoylcarbinol entstand in geringer Menge auch beim Behandeln mit wss. NH<sub>3</sub>. Einw. von NaHCO<sub>3</sub> in wss. Lsg. bei gewöhnlicher Temp. lieferte je  $40^{\circ}/_{\circ}$  d. Th. an Benzoylcarbinol u. Phenylessigsäure, sowie eine *Dicarbonsäure*,  $C_{23}H_{16}O_5$  (?), gelbe Nadeln, F. 218—219°, Mol. Gewicht kryoskop. in Naphthalin 373. Diese reagiert nicht mit Phenylhydrazin, aber gibt mit FeCl<sub>3</sub> eine gelbe Farbung; entfarbt Br<sub>2</sub>-W. u. KMnO<sub>4</sub>-Lsg.; gibt mit Acetylchlorid eine Verb. vom F. 162-1630. (J. Amer. chem. Soc. 57. 2458-60. Dez. 1935. Columbus [Ohio], Chem. Univ. Lab.) H. MAYER.

G. W. Tschelinzew und J. D. Ossetrowa, Über a-Benzoylbutyrolakton, y-Benzoylpropylalkohol und γ-Benzoylpropylbromid. Die Kondensation von Athylenoxyd mit Na-Benzoylessigester lieferte in 40% ig. Ausbeute 2-Benzoylbutyrolacton, F. 50—51%, aus dem durch Kochen mit wss. K2CO3-Lsg. p-Benzoylpropylalkohol, F. 32—33%, erhalten wurde. Letzterer gab mit HBr das Bromid, F. 36°. (C. R. Acad. Sci., U. R. S. S. [russ.: Doklady Akademii Nauk S. S. S. R.] 1935. II. 251-54. Moskau, Akad. d. Wiss.) BERSIN.

Otto Schales, Bemerkungen zu der Arbeit von K. Maurer und Br. Schiedt: "Neue Abkömmlinge des Dehydrodivanillins und Erfahrungen über die katalytische Reduktion von Nitrostyrolen". Vf. nimmt bzgl. der katalyt. Red. von ω-Nitrostyrolen in Eg.-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> die Priorität in Anspruch, denn seine Arbeit (C. 1935. II. 2660) geht der von MAURER u. Schiedt (C. 1936. I. 322) zeitlich voran. Vf. hebt hervor, daß sein Verf. cinfacher ist, indem es das Arbeiten unter Druck vermeidet u. bessere Ausbeuten an Aminen liefert. Das von KINDLER u. PESCHKE (C. 1935. II. 3083) beschriebene Verf. bezieht sich nur auf substituierte Nitroathanole. (J. prakt. Chem. [N. F.] 144. 214-15. 11/1. 1936. Frankfurt a. M., Univ.) LINDENBAUM.

Kurt Maurer, Schlußwort zu vorstehenden Bemerkungen. Vf. betont, daß Schales' Prioritat nicht angezweifelt wird. (J. prakt. Chem. [N. F.] 144. 216. 11/1. 1936. Jena,

P. Carre und D. Libermann, Reaktion des Thionylchlorids auf Cyclohexanol. (Vgl. C. 1935. II. 361.) Vf. können die Angaben von Voss u. WACHS (C. 1935. II. 3765) nicht bestätigen. Sie haben in 100 g Cyclohexanol bei unter 20° 60 g SOCl2 eingetragen u. nach 24-std. Stehen unter 15 mm dest. Nach Übergang des Cyclohexens verblieben 60 g eines Prod., in welchem 34% Cyclohexylsulfit quantitativ bestimmt wurden, entsprechend einer Ausbeute von 16-170/0, berechnet auf das Cyclohexanol. Bei weiterer Dest. ging Cyclohexanol über; dann stieg der Druck infolge Zers. des Cyclohexylsulfits in SO<sub>2</sub>, Cyclohexen u. Cyclohexanol; nach Dest. des letzteren gingen nur noch 3—4 g von 115—190° über. In keinem Fall konnte das Cyclohexylsulfit dest. werden. (Bull. Soc. chim. France [5] 3. 144. Jan. 1936.) LINDENBAUM.

A. Cohen und J. W. Cook, Substituierte, ungesättigte cyclische Ketone. Aus geeigneten Nitrosochloriden wird HCl abgespalten u. durch Hydrolyse der erhaltenen Oxime werden polycycl. hydroaromat. Ketone gewonnen, die mit dem Östron verknüpft sind. Den erwarteten Ringschluß zum Phenanthren (vgl. EATON, BLACK u. FUSON, C. 1934. I. 3341) herbeizuführen, gelang nicht. Vff. sprechen der Carbonylgruppe, im Gegensatz zu Nenitzescu u. Gavat (vgl. C. 1935. II. 3372) hemmenden Einfluß auf die Ringbldg. zu. - F. Lloyd Warren konnte durch Injektion von 10 mg II an der kastrierten Maus keine Östruswrkg. erzielen.

Versuche. I- $\beta$ -Phenylathyl- $\Delta$ <sup>1</sup>-cyclohexennitrosochlorid, aus Phenylathylcyclohexen, Eg., A. u. Amylnitrit durch Einleiten von HCl. Aus Bzl. Prismen, F. 139-1400 (vgl. Fulton u. Robinson, C. 1934. I. 1040, F. 118—119°). — 2-β-Phenyläthyl-Δ\*cyclohexenonoxim, C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>ON, aus vorigem mit Pyridin. Aus A. Nadeln, F. 118—120°. — 2-β-Phenyläthyl- $\Lambda^2$ -cyclohexenon (I),  $C_{14}H_{16}O$ , aus vorigem. Kp.<sub>0,7</sub> 125—130°. Gibt in konz.  $H_2SO_4$  Orangefärbung. Semicarbazon,  $C_{15}H_{19}ON_3$ , Nadeln, F. 188—190°. — I- $(\beta$ -I'-Naphthyläthyl)- $\Lambda^1$ -cyclopentennitrosochlorid, F. 108—110°. — 2- $(\beta$ -I'-Naphthyl- $\Lambda^1$ -cyclopentennitrosochlorid, F. 108—110°. athyl)-\$\Delta^2\$-cyclopentenon (II), \$C\_{17}\H\_{16}\Omega\$, gelbe Fl., \$Kp.\_{0.3}\$ 165—167°; gibt mit Eg. u. \$H\_2\SO\_4\$ Rotfarbung. Semicarbazon, \$C\_{18}\H\_{19}\Omega\$, \$F. 226—227°. Oxim, \$C\_{17}\H\_{17}\Omega\$, \$F. 106,5 bis \$107,5°. — Ringschlußverss. mit I: a) in konz. \$H\_2\SO\_4\$; unverändert oder Harz; b) als Oxim in CS2 mit AlCl3; unverandert. Ahnliche Verss. mit II. — Konst.-Beweis für I durch W.-Entziehung aus  $1-\beta$ -Phenylathylcyclohexanol zum  $1-\beta$ -Phenylathyl- $\Delta^{1}$ -cyclohexen statt Phenylathylidencyclohexan. (J. chem. Soc. London 1935. 1570—72. Nov. London, The Research Inst. of the Cancer Hospital.) HANEL.

H. N. Stephens und Feliciano L. Roduta, Oxydation in der Benzolreihe durch gasformigen Sauerstoff. V. Die Oxydation von tertiaren Kohlenwasserstoffen. (IV. vgl. C. 1928. II. 2130.) Vff. prüfen die von STEPHENS bei der Oxydation von Cumol u. Cymol durch O2 erhaltenen Resultate an weiteren Verbb. des Typus C6H5·CH(R)·CH3  $(R=C_2H_5,\ C_3H_7,\ n\text{-}C_4H_9)$  u. finden in allen Fällen Acetophenon als einziges Oxydationsprod. Die Oxydation wird durch W. nicht verhindert. Im Falle  $R=C_8H_5$ entsteht Benzophenon u. Ameisensaure. Benzophenon entsteht ferner aus Triphenylmethan u. Diphenylmethan, im letzteren Falle nur bei Abwesenheit von W.

Versuche. Die Oxydation wurde während 14—29 Tagen bei 119° bei Abwesenheit von W., während 31—34 Tagen bei 100° bei Ggw. der gleichen Gewichtsmenge W. unter langsamem Durchleiten von O2 am Rückflußkuhler vorgenommen; die Ausbeuten an Keton waren gering. Acetophenon wurde erhalten aus Methyläthylphenylmethan (Kp. 173-174°; np = 1,4863) bei 140°, aus Methyl-n-propylphenylmethan (Kp. 191—192°; n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,4902) u. Methyl-n-butyl phenylmethan (Kp. 206—207°; n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,4902). Benzophenon entstand aus Methyldiphenylmethan (Kp. 267-269°;  $n_{\rm D}^{25}=1,5702$ ), Diphenylmethan (Kp. 258—259°;  $n_{\rm D}^{25}=1,5649$ ) u. (neben Phenol) aus Triphenylmethan (F. 90°). (J. Amer. chem. Soc. 57. 2380—81. Dez. 1935. Minneapolis [Minnesota], Univ., School of Chem.) H. MAYER.

I. Lifschitz, Studien in der Triphenylmethanreihe. II. Photochemisches Verhalten und optische Aktivität bei Tritanderivaten. (I. vgl. C. 1934. II. 2978.) Da der Nachweis der Existenz tieffarbiger (halochromer), opt.-akt. Tritanderivv. sowie ihre opt. Unters. gestatten würde, zwischen den zur Zeit bestehenden Auffassungen über die Halochromieerscheinungen schärfer zu entscheiden, versucht Vf. opt.-akt. Derivv. des monosubstituierten 9-Phenylfluorens der Formel I herzustellen. Zu diesem Zweck wurde 9-Phenyl-9-chlor-3-methoxyfluoren (u. auch 9-Phenyl-9-chlorfluoren) nach dem Vorgang von Wallis (C. 1931. II. 2321) mit Thioglykolsaure kondensiert u. die entstandene 9-Phenyl-3-methoxyfluoren-9-thioglykolsäure (II) in die opt. Antipoden zerlegt. II u. 9-Phenylfluoren-9-thioglykolsäure sind sehr lichtempfindlich. Die im reinen Zustand völlig farblosen Stoffe färben sich bereits im Sonnenlicht, langsamer im hellen, diffusen Tageslicht, gelb. Im Quarz-UV tritt rasch Gelbfarbung auf, insbesondere nehmen die A.- u. Bzl.-Lsgg. fast momentan eine gelbe Farbe an, die sich rasch vertieft. Die farblose, wss. Sodalsg. trübt sich bei UV-Belichtung innerhalb weniger Minuten zu einer milchigen, außerst feinen Suspension, die aber trotz ihrer opt. Dichte nur geringe Mengen disperse Phase (unreines Carbinol) enthalt. Die große Lichtempfindlichkeit der Sauren ist nicht auf den Thioglykolsaurerest zurückzuführen, denn dieselbe Gelbfarbung zeigen auch die Legg. der Phenylfluorenylcarbinole. Besonders intensive, braunrote Farbung

licfern auch das Carbinol u. das Chlorid in Phenol-Bzl.-Lsg.; die Lsgg. entfarben sich nicht bei andauernder Bestrahlung oder beim Erhitzen. Dagegen sind die 9-Phenylfluorene selbst nur außerst wenig, wenn überhaupt, lichtempfindlich. Bei der Bestrahlung von akt. II in einem Lichtthermostaten (Skizze im Original) bei 18-20° in A. oder Bzl. nahm das Drehvermögen zuerst rasch, dann langsamer, u. zwar für alle Wellenlangen um den gleichen prozentualen Betrag ab. Aufarbeitung der bestrahlten Lsgg. lieferte neben geringen Mengen schmieriger

Prodd. nur weitgehend racemisiertes Ausgangsmaterial u. eine Verb. vom F. 184—185°. Analoge Beobachtungen wurden an 9-Phenyl-9-thioglykolsaure gemacht; hierbei wurde in geringer Menge eine Verb. vom F. 1870 erhalten. Daraus ergibt sich, daß bei der Bestrahlung dieser Säuren in organ. Medien völlig anders geartete, von Racemisation begleitete Rkk. auftreten wie bei den bisher untersuchten Tritanderivv. Vf. nimmt an, daß auch hier primär Photolyse auftritt, worauf unmittelbar Umlagerung u. Sekundär-  $C_{10}H_{13} \cdot SCH_2 \cdot COOH \rightarrow [C_{10}H_{13}]^+ + W^-SCH_2 \cdot COOH$ 

rkk. folgen. Die Racemisation setzt entweder unmittelbar am entstehenden [Ar<sub>3</sub>C]<sup>+</sup>Ion ein oder sie kommt ohne jede derartige Ionenbldg. an der akt. Säure zustande,
etwa durch photochem. Anderung der relativen Lagen der Ringebenen im Fluorengerüst. Da das Photoprod. aus Phenylfluorenthioglykolsäure bei 187° u. das Peroxyd
des Bisphenylfluorenyls bei 193° schm., besteht nach Vf. evtl. die Möglichkeit, daß
unter obigen Bedingungen primär Phenylfluorenyl entsteht. Abschließend weist Vf.
darauf hin, daß, sofern sich die wenigstens intermediäre Existenz salzartiger, opt.-akt.
Tritanderivv. bestätigen sollte, damit ein Beweis für die von Vf. vertretene Auffassung
der Halochromieerscheinungen gewonnen wäre. Eine Fortsetzung der Diskussion u.
Eingehen auf die nach Vf. völlig haltlosen Einwände, z. B. von Hantzsch u. Burawoy,

halt Vf. für vollig nutzlos.

Versuche. Die Darst. größerer Mengen 3-Methoxyfluorenon nach Ullmann u. WURSTEMBERGER (Ber. dtsch. chem. Ges. 37 [1904]. 73) wird eingehend beschrieben. Als Nebenprod. wurde dabei eine Verb. erhalten, deren benzol. Lsg. dunkelrot ist u. deren alkoh. Lsg. im Sonnenlicht allmählich gelbe Kryställchen neben Schmieren absetzt; danach konnte wenigstens teilweise Dimethoxydifluorenyl vorliegen, das sich analog dem Difluorenyl (vgl. HANTZSCH u. GLOVER, Ber. dtsch. chem. Ges. 39 [1906]. 4156) zum Keton photolysieren läßt. — 9-Phenyl-3-methoxyfluorenol, aus vorigem u.  $C_8H_5MgBr$ ; F. nicht, wie GOMBERG (J. Amer. chem. Soc. 45 [1923]. 220) angibt, 84°, sondern 125°. Aus CCl4 oder Bzl. umkrystallisiertes Carbinol enthalt noch Lösungsm., das teilweise schon beim Liegen an der Luft, vollständig bei 100° abgegeben wird. Die benzolhaltige Verb. schm. bei raschem Erhitzen unter Zerfall bei ca. 116°. Aus CCl<sub>4</sub> gelang es, eine Molekulverb. mit 1 Mol. CCl<sub>4</sub> zu isolieren, die aber schnell verwittert. Das Carbinol u. ebenso 9-Phenylfluorenol sind lichtempfindlich. Aus Phenylfluorenol wurde eine Verb. vom F. 192° erhalten, die möglicherweise das Peroxyd des Phenylfluorenyls ist. — 9-Phenyl-9-chlor-3-methoxyfluoren, aus vorigem in Bzl.-Suspension beim Einleiten von trockenem HCl in Ggw. von CaCl2; aus Bzl. weiße Krystalle, F. 119-120°. Die Phenylfluorenylchloride zeigen beim Bestrahlen dasselbe Verh. wie die Carbinole. — 9-Phenyl-3-methoxyfluoren-9-thioglykolsäure, C22H18O3S, aus vorigem beim Erwarmen mit 1 Mol. Thioglykolsaure in CS<sub>2</sub>, Bzl. oder Toluol auf dem W.-Bad; aus CS, Krystalle, F. 156°; die opt. Spaltung wurde mit Brucin in Aceton durchgeführt, wobei die l-Saure (aus CS2 Krystalle, F. 98-100°) rein erhalten wurde, nicht aber die d-Saure. — 9-Phenylfluoren-9-thioglykolsaure,  $C_{21}H_{16}O_2S$ , analog vorigem aus 9-Phenyl-9-chlorfluoren; aus  $CS_2$  Krystalle, F. 149,5°; liefert mit Brucin im Gegensatz zur methoxylierten Saure nur ein Brucinsalz; die Lagerung der Fluorenkerne genugt somit nicht, um Aktivität möglich zu machen. - Perchlorate der 9-Phenylfluorenole konnten weder durch Zufügen von HClO4 zur Lsg. der Carbinole in Eg. oder Eg.-Essigsaureanhydrid, noch durch direktes Behandeln der Carbinole mit HClO4 analysenrein erhalten werden. Auch Umsatz von Carbinolchlorid mit AgClO, in Bzl. führte nicht zum Ziel. Dagegen wurde beim Schütteln der Carbinolchloride mit trockenem NaClO4 in Chlf. leicht eine rotorange Lsg. des betreffenden Perchlorats erhalten. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 54 ([4] 16). 397-408. 1935. Groningen, Rijksuniv.)

G. Lock und F. H. Kempter, Über Derivate des Phenyläthers. II. Monoaldehyde. (I. vgl. C. 1930. I. 3179.) Vff. haben den noch unbekannten Phenyläther-o-aldehyd auf 2 Wegen dargestellt: 1. Durch katalyt. Red. des Phenyläther-o-carbonsäurechlorids nach dem ROSENMUNDschen Verf. Genanntes Chlorid, dessen Bldg. durch Umwandlung in das Amid sichergestellt wurde, konnte nicht rein isoliert werden, da es bei der Dest. selbst im Hochvakuum glatt in Xanthon übergeht. Dieses war auch bei der Red. des undest. Chlorids das Hauptprod., u. die Ausbeute an Aldehyd war äußerst gering. — 2. Aus dem nach Brewster u. Strain (C. 1934. I. 2587) dargestellten p'. Nitrophenyläther-o-aldehyd durch Red. u. Eliminierung des NH2. Der Aminoaldehyd konnte aber wegen Verharzung nicht isoliert werden. — Der ebenfalls unbekannte Phenyläther-m-aldehyd wurde auf 3 Wegen darzustellen versucht. Die Oxydation des m-Methylphenyläthers mit CrO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gab kein Resultat. Die Red. des neu dargestellten m-Cyanphenyläthers nach Stephen (C. 1926. I. 651) gelang, aber die Ausbeute betrug nur ca. 20°/<sub>o</sub>. Am besten bewährte sich die katalyt. Red. des Phenyläther-m-carbonsäurechlorids wie oben. — Der Phenyläther-p-aldehyd ist von Gatter-

MANN (Liebigs Ann. Chem. 357 [1907]. 363) nach seinem Blausaureverf. erhalten worden (vgl. auch Slotta u. Soremba, C. 1936. I. 544). Vff. haben ihn durch Red.

des Phenyläther-p-carbonsaurechlorids dargestellt u. krystallisiert erhalten. Versuche. Phenylather-o-carbonsäureamid, C13H11O2N. Nach ULLMANN u. ZLOKASOFF (Ber. dtsch. chem. Ges. 38 [1905]. 2112) dargestellte Saure mit SOCl2 auf 60° erwärmt, flüchtige Prodd. im Vakuum entfernt, in Bzl. gel. u. NH<sub>3</sub> eingeleitet. Aus Bzl. Krystalle, F. (korr.) 130°. — Red. des rohen Chlorids durch Lösen in Toluol, Zugeben von Pd-BaSO, u. Katalysatorgift u. Kochen unter Durchleiten von H bis zur beendeten HCl-Abspaltung. Vakuumdest. ergab nur sehr wenig helles Öl von Kp. 12 ca. 170° (Aldehyd); Rest war Xanthon. — Phenyläther-o-aldehyd,  $C_{13}H_{10}O_2$ . p'-Nitrophenyläther-o-aldehyd in A. gel., h. Lsg. von SnCl<sub>2</sub> in konz. HCl zugegeben, nach Erkalten diazotiert, kurz erhitzt, mit W. verd. u. ausgeathert, A.-Lsg. mit NaOH gewaschen usw. Kp.<sub>14</sub> 172—174°, gelbliches Öl. Ausbeute  $19^{\circ}/_{0}$ . *Phenylhydrazon*, C<sub>18</sub>H<sub>16</sub> ON<sub>2</sub>, aus A. u. Bzl., F. (korr.) 147°. *Anil*, C<sub>19</sub>H<sub>15</sub>ON, aus A., F. 66—67°. Mit Ag<sub>2</sub>O in h. 50% ig. A. Oxydation zur Phenyläther-o-carbonsäure, F. 113°. — o-[Oxymethyl]phenyläther,  $C_{13}H_{12}O_2$ . Aldehyd mit  $50^6/_0$ ig. KOH bei  $60^6$  verrührt, verd. u. ausgeäthert. Gelbliches Ol. Aus der alkal. Lsg. die Carbonsäure. — m-Cyanphenyläther,  $C_{13}H_0ON$ . m-Aminophenylather in verd. HCl bei 0º diazotiert, mit Soda auf schwach sauer abgestumpft, in k.  $\rm Na_3Cu(CN)_4$ -Lsg. getropft, nach beendeter N-Entw. mit Bzl. ausgeschüttelt. Kp. $_{13}$  (korr.) 179—180°, hellgelbes Öl, ähnlich wie Tolunitril riechend, beim Abkühlen glasig erstarrend. Ausbeute 39°/ $_{0}$ . Wird durch h. alkoh. KOH zur nachst. Säure verseift. — *Phenyläther-m-carbonsäure*. 1. m-Methylphenyläther (Darst. analog dem Phenyläther; I. Mitt.) in sd. sehr verd. Sodalsg. mit KMnO<sub>4</sub> oxydiert. 2. m-Brombenzoesaure mit KOH neutralisiert, zur Trockne verdampft, methanol.  $\mathrm{C_{c}H_{5}ONa\text{-}Lsg.}$  zugefügt, nach Zugabe von etwas Cu-Pulver ohne Kühler auf 150°, schließlich 1900 erhitzt, in W. gel., mit Soda alkalisiert, mit A. gewaschen, mit Saure gefällt, mit W. ausgekocht. Aus A. oder verd. Eg., F. 145°. — Chlorid, C<sub>13</sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Cl. Säure mit PCl<sub>5</sub> erwärmt, POCl<sub>3</sub> im Vakuum entfernt. Kp.<sub>12</sub> 174—175°, gelbliches Ol. — Amid, C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N. In Bzl. mit NH<sub>3</sub> unter Kühlung. Aus Bzl. Schuppen, F. 127°. — Phenyläther-m-aldehyd, C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>. Durch Red. des Chlorids wie oben; einmal dest. Prod. mit Anilin erwärmt, Anil aus A. umgel. u. mit h. verd. HCl hydrolysiert. Ausgente of the control of t beute 64%. Kp., (korr.) 175—176, fast farb- u. geruchloses Öl, bei —40 glasig erstarrend. Eine gesätt. u. stark gekühlte Lsg. in PAe. gab Krystalle, mit welchen das Öl erstarrte; F. 13—14°. Oxydiert sich an der Luft schnell zur Säure. Verb.  $C_{13}H_{10}O_2$ ,  $NaHSO_3$ , aus A. Schuppen. Phenylhydrazon,  $C_{19}H_{16}ON_2$ , Krystalle, F. 102°. Oxim,  $C_{13}H_{11}O_2N$ , aus verd. A., F. unscharf 45—46°. Semicarbazon,  $C_{14}H_{13}O_2N_3$ , aus verd. A. Krystalle, F. (korr.) 217°. Anil,  $C_{19}H_{15}ON$ , aus A., F. 58°. — m-[Oxymethyl]-phenyläther,  $C_{13}H_{12}O_2$ . Wie oben. Dickes, gelbliches, bei ca. 300° sd. Öl. Durch Aufkochen mit Phenylisocyanat das *Phenylcarbamat*, C<sub>20</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>N, aus verd. A. Nadeln, F. 71°. m-Phenoxyzimtsäure, C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>. Aldehyd mit Acetanhydrid u. Na-Acetat im N-Strom 20 Stdn. auf 190—200° erhitzt u. wie üblich aufgearbeitet. Aus verd. A. u. Bzl. Blättchen, F. 115°. — Phenyläther-p-carbonsaure. Durch Oxydation von p-Methylphenylather (Darst. analog dem Phenylather; I. Mitt.) mit KMnO4 wie oben, aber in höherer Konz. F. 160°. — Chlorid, C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>Cl, Kp.<sub>14</sub> (korr.) 186—187°, wasserhelle, schwach stechend riechende Fl., im Kältegemisch erstarrend, F. 22—23°. — Phenyläther-paldehyd,  $C_{13}H_{10}O_2$ . Analog der m-Verb.  $Kp_{.14}$  (korr.) 185°, bei —70° glasig erstarrend, beim Auftauen auf 0° krystallisierend, F. 24,5—25°. Anil,  $C_{19}H_{15}ON$ , aus verd. A. Tafeln, F. 48—49°. — p-[Oxymethyl]-phenyläther,  $C_{13}H_{12}O_2$ , aus Toluol + PAe. Blāttchen, F. 53°. — p-Phenoxyzimtsaure,  $C_{13}H_{12}O_3$ , aus Bzl.-Toluol Blāttchen, F. (korr.) 155°. (Mh. Chem. 67. 24—35. Dez. 1935. Wien, Techn. Hochsch.) LINDENBAUM.

L. Chas. Raiford und John C. Zimmerman, Weitere Untersuchung von Derivaten des Diphenyläthers. (Vgl. C. 1930. I. 3550.) Es ist Vff. gelungen, die Konst. der früher (l. c.) durch Nitrierung des 4-Nitro-2',4'-dibromdiphenyläthers ohne Br-Verlust erhaltenen Trinitroverb. (F. 139°) zu ermitteln. Die Spaltung derselben mit Piperidin nach TURNER u. Mitarbeitern (C. 1929. I. 2877 u. früher) lieferte 2,4-Dinitrophenylpiperidin u. 2,4-Dibrom-5-nitrophenol. Die Verb. ist folglich 2,4,5'-Trinitro-2',4'-dibromdiphenyläther. — Vff. haben einige weitere Diphenylätherderivv. aus 2,4-Dinitrochlorbenzol u. 2,4,6-Tribrom-1,3-dinitrobenzol nach den früher beschriebenen Verff. dargestellt. Letzteres wurde durch Erwärmen von 1,3,5-Tribrombenzol mit rauchender HNO3 bis zur Lsg. u. Stehen bis zur völligen Krystallisation erhalten. — 2,4-Dinitro-4'-phenyldiphenyläther, C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>, aus Eg. gelbe Platten, F. 115°. 2,4-Di-

M. Tiffeneau, Irène S. Neuberg-Rabinovitch und H. Cahnmann, Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf den Dibenzoyl-d-glycerinaldehyd. Bildung eines einzigen Diastereoisomeren: Dibenzoyl-a-d-phenylglycerin. Im Anschluß an eine frühere Unters. (C. 1933. II. 1030) prüfen Vff., ob durch Einw. von RMgX-Verbb. auf die einfachsten Zucker ebenfalls nur eines der beiden möglichen Diastereoisomeren gebildet wird. Verss. mit Glycerinaldehyd u. Arabinose hatten wegen Unlöslichkeit dieser Zucker in A. keinen Erfolg. Daher wurden Acylderivv. verwendet. Diacetylglycerinaldehyd erwies sich als ungeeignet, weil bei der Umsetzung mit RMgX die Acetyle leicht eliminiert werden. Dagegen lieferte der nach BRIGL u. GRÜNER (C. 1933. II. 1013) dargestellte linksdrehende Dibenzoyl-d-glycerinaldehyd mit CaHsMgBr ein ebenfalls linksdrehendes Dibenzoyl-d-phenylglycerin, welches jedoch nicht rein u. krystallisiert erhalten werden konnte. Dasselbe wurde daher benzoyliert, u. das so gewonnene krystallisierte Prod. erwies sich als linksdrehendes Tribenzoyl-a-d-phenylglycerin, dessen Racemverb. (F. 1520) von Prevost u. Losson (C. 1934. I. 2744) beschrieben worden ist. Das  $\beta$ -Isomere wurde nicht aufgefunden; es bildet sich also auch hier nur eines der beiden Diastereoisomeren. Das Tribenzoylderiv. wurde zum rechtsdrehenden  $\alpha$ -d-Phenylglycerin verseift. — Dibenzoyl-d-phenylglycerin. In āth. Lsg. des Aldehyds in H-at langsam Lsg. von 1 Mol.  $C_6H_5$ MgBr eingerührt,  $^1/_2$  Stde. gekocht, unl. Komplex abgesaugt, mit A. gewaschen, mit Eis u. NH Cl zers., ath. Lsg. mit verd. NaOH u. W. gewaschen usw. Sirupos. Alkoh. Lsg. linksdrehend. — Tribenzoyl-α-d-phenylglycerin,  $C_{30}H_{24}O_6$ . Voriges in Pyridin gel., bei  $0^{\circ}$   $C_6H_5$ ·COCl eingetropft, nach einigen Tagen W. zugefügt u. ausgeäthert, A.-Lsg. mit verd. HCl u. W. gewaschen usw., mit Tierkohle entfärbtes Prod. aus absol. A. fraktioniert krystallisiert. F. 147°,  $[\alpha]_p^{19,5} =$ —85° in Bzl. —  $\alpha$ -d-Phenylglycerin,  $C_9H_{12}O_3$ . Voriges in absol. A. mit Baryt 6 Stdn. gekocht, berechnete Menge  $H_2SO_4$  zugegeben, A. abdest, Filtrat mit A. gewaschen, W. im Vakuum entfernt. Aus Bzl. u. absol. A. Krystalle, F. (korr.)  $105-106^{0}$ ,  $[\alpha]_{5460}^{19,5} = +21,1^{0}$ ,  $[\alpha]_{5780}^{19,5} = +18,4^{0}$  in W. (Bull. Soc. chim. France [5] 2. 1866-71. Nov. 1935.) LINDENBAUM.

Arthur W. Chapman, Studien über die Beckmannsche Umlagerung. III. Die Umlagerung von Ketoximhydrochloriden. (Π. vgl. C. 1935. I. 1049.) Die Umlagerung von Oximen in Anilide durch HCl verläuft wahrscheinlich nach einem anderen Mechanismus als die Umlagerung der Ketoximester u. -äther u. die Umlagerung der Oxime durch Arylsulfochloride, Chloride u. Oxychloride des S u. P u. durch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Da die bisher für das Verh. der Oxime gegen HCl aufgestellten Theorien nicht befriedigen, unterzieht Vf. die Umlagerung von Benzophenonoxim in Benzanilid durch HCl einer erneuten Unters. Eine kinet. Unters. der Rk. in Äthylenchloridlsg. bei 100° ergab, daß die Rk. kompliziert verläuft. Die für die Umlagerung eines bestimmten Anteiles notige Zeit hängt von der HCl-Konz. ab. Die Rk. beginnt sehr langsam u. erreicht

bei einer 30% ig. Umwandlung eine nahezu konstante Geschwindigkeit, die anhalt, bis fast alles Oxim in Anilid umgewandelt ist. Setzt man von vornherein 30% Benzanilid zu, so ist die Anlaufperiode bedeutend kürzer. Teilweiser Ersatz des Losungsm. durch A. verhindert die Rk. vollständig. Nach diesen Beobachtungen erfolgt die Umlagerung hauptsächlich durch die Vermittlung einer Verb., die aus dem zunachst gebildeten Benzanilid entsteht u. die durch A. entweder zers. oder an ihrer Bldg. verhindert wird. Diese Verb. ist wahrscheinlich Benzanilidehlorid (I); tatsächlich bringt ein Zusatz von 0,002 Mol I zu Benzophenonoxim + HCl in C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> die Anlaufperiode vollständig zum Verschwinden; die Rk. verläuft ungefähr mit der bei den anderen Verss. beobachteten Geschwindigkeit; bei größeren Zusätzen wird die Geschwindigkeit unmeßbar groß. In ath. Lsg. bewirkt ein großer HCl-Überschuß in 3 Tagen keine Umlagerung; bei Zusatz von I erfolgt sie in 30 Min. Andererseits können geringe Mengen I bei Abwesenheit von HCl keine vollständige Umlagerung herbeiführen. Diese Befunde ermöglichen folgende Erklärung: das Oxim kondensiert sich mit I unter HCl-Abspaltung zu II; die von II abgeleiteten Salze III gehen infolge der durch das N<sup>+</sup>-Atom vermittelten Elektronenanziehung in Salze IV über. Diese zers. sich namentlich in Ggw. von HCl weiter in Benzanilid u. I, das dadurch für die Umsetzung weiterer Oximmengen verfügbar wird. Andererseits können die Salze IV auch in Salze V um-

I C.H. CCI: N.C.H. II  $(C_6H_5)_2C:N\cdot O\cdot C(C_6H_5):N\cdot C_6H_5$ 

III  $[(C_0H_5)_2C:N\cdot O\cdot C(C_0H_5):NH\cdot C_0H_5]Cl^-$  IV  $[C_0H_5\cdot N:C(C_0H_5)\cdot O\cdot C(C_0H_5):NH\cdot C_0H_5]Cl^ V \quad C_6H_5 \cdot CO \cdot N(C_6H_5) \cdot C(C_6H_5) : N \cdot C_6H_5 \qquad \qquad VI \quad (C_6H_5)_2C : N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ 

$$v_{\mathbf{II}} \xrightarrow{R_{\mathbf{i}}C: \underbrace{\overset{\bullet}{\mathbf{N}} H \cdot OH}{\overset{\bullet}{\mathbf{X}}}} \quad v_{\mathbf{III}} \xrightarrow{R_{\mathbf{i}}C: \mathbf{N} \cdot \overset{\bullet}{\mathbf{O}} < \overset{H}{\mathbf{H}}} \quad i_{\mathbf{X}} \xrightarrow{R \cdot C \cdot \overset{\bullet}{\mathbf{O}} < \overset{H}{\mathbf{H}}} \xrightarrow{R \cdot C(OH): \mathbf{N}R}$$

gelagert werden; vgl. die von Stephen u. Bleloch (C. 1931. II. 712) beobachtete Bldg. geringer Mengen V beim Erhitzen von Benzophenonoximhydrochlorid. Ein Beweis für diese Auffassung wurde durch eine Unters. von II geliefert. Dieses liefert mit Sauren die nach den obigen Annahmen zu erwartenden Prodd.; konz., wss. HCl verwandelt es quantitativ in Benzanilid, überschüssige HCl in A. liefert Benzanilid u. I; eine Spur  $H_2SO_4$  in A., die nicht die zur Bldg. dieser Prodd. nötige Spaltung herbeiführen kann, ergibt VI. Die Umlagerung von Benzophenonoxim wird durch II in gleicher Weise katalysiert wie durch eine aquivalente Menge I. Dieser Mechanismus gibt indessen noch keine Rechenschaft über die Bldg. der ersten katalyt. wirkenden Spur I. Es ist ferner zu beachten, daß z. B. auch die Umlagerung durch Pikrinsaure nicht über Benzophenon-O-pikryläther verlaufen kann, da sie in diesem Falle zu N-Pikrylbenzanilid führen müßte. Nach einer Privatmitteilung von BENNETT ist anzunehmen, daß Oximsalze Ammonium- u. Oxoniumsalze VII u. VIII im Gleich-

gewicht enthalten, wobei die Ammoniumsalze durchaus überwiegen. Die Gruppe OH2 in den Salzen VIII hat eine sehr starke Elektronenanziehung u. bewirkt dadurch eine BECKMANNsche Umlagerung über die Stufen IX u. X. Nach dieser Annahme ist jede einigermaßen starke Saure zur Umlagerung geeignet, doch ist die Rk. langsam (Anlaufperiode), da nur wenig Oxoniumsalz vorhanden ist. Sobald aber Benzanilid gebildet ist, setzt der oben geschilderte Rk.-Mechanismus ein. — Einzelheiten der Umlagerungsverss. s. Original. — Benzophenonoxim-O-α-phenyliminobenzylāther, C<sub>26</sub>H<sub>20</sub>ON<sub>2</sub> (II) durch Umsetzung von Benzophenonoxim in Ä. mit NaOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-Lsg. u. Einw. von I in Ä. auf die entstandene Na-Verb. Gelbliche Krystalle, erst aus PAe., dann aus A. F. 72—76°; zers. sich bei 100°. Gibt mit KMnO<sub>4</sub> in Eg. Benzophenonoxim-O-benzolität. F. 101—103°, aus A., mit konz. wss. HCl Benzanilid, mit HCl in A. Benzanilid u. N-Phenylbenziminophenylather, F. 105°, der aus intermediar gebildetem I entstanden sein muß. Mit H2SO4 in A. erhalt man Benzoyldiphenylbenzenylamidin, F. 172-1730. — Bei der Darst. von II entsteht als wl. Nebenprod. Benzophenonoxim-N-α-phenyl-iminobenzyläther, C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>ON<sub>2</sub>, gelbe Krystalle aus A., F. 178—179°; gibt mit konz. HCl u. ath. HCl dieselben Prodd. wie II, reagiert aber nicht mit ath. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. (J. chem. Soc. London 1935. 1223-29. Sept. Sheffield, Univ.)

Monohydrazone. Vf. fand, daß die entsprechenden Dihydropyrazine, die durch Kondensation der Diketone mit Äthylendiamin entstehen, beim Erhitzen mit alkoh. Hydrazinhydrat die Dihydrazone bilden. Daraus geht hervor, daß Hydrazin leichter mit der C=N-Gruppe als mit der C=O-Gruppe reagiert. Aus 2,3-Diphenyl-5,6-dihydropyrazin u. Hydrazinhydrat wurde eine neue, hochschm. Form des Benzildihydrazons erhalten, während bei den anderen untersuchten substituierten Benzilen keine isomeren Di-

hydrazone erhalten wurden. Versuche. Benzildihydrazon, C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>, aus 2,3-Diphenyl-5,6-dihydropyrazin beim Kochen (1 Stde.) mit alkoh. Hydrazinhydrat, wobei sich feine Blattchen ausscheiden (aus Toluol, F. 197°, Zers.), die die hochschm. Form darstellen, wahrend das Filtrat das bekannte Dihydrazon vom F. 147º enthalt. Die hochschm. Form löst sich in starker H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit roter Farbe, die beim Stehen zurückgeht; nach einigen Tagen liefert die H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lsg. mit W. Hydrazinsulfat u. Benzil. Wurde die hochschm. Form mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gekocht, so entstanden hochschm., gelbe Prodd. (wahrscheinlich unreines Benzilazin). Erhitzen der niedrigschm. Form mit A. auf 200° (9 Stdn.) führte nicht zur hochschm. Form. Wurde Benzil 1 Stde. mit alkoh. Hydrazinhydrat gekocht, so entstand Benzilmonohydrazon neben sehr wenig Benzildihydrazon. — 2,3-Di-[4-methoxyphenyl]-5,6-dihydropyrazin, durch Kochen einer alkoh. Lsg. von Anisil mit Athylendiaminhydrat (10 Stdn.); F. 126°. — Anisildihydrazon, aus vorigem beim Kochen mit alkoh. Hydrazinhydrat, F. 122°. Analoge Behandlung von Anisil lieferte nur das Monohydrazon (F. 143°). — 2,3-Di-[4-methylphenyl]-5,6-dihydropyrazin,  $C_{18}H_{18}N_2$ , durch Kochen von p-Tolil u. Äthylendiaminhydrat in A. (2 Stdn.); hellgelbe Blattchen aus A., F. 1790, Kochen mit alkoh. Hydrazinhydrat (1 Stde.) lieferte Tolildihydrazon, F. 137°, während Tolil nur das Monohydrazon (F. 140°) gab. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 54 ([4] 16). 443-46. 1935. Leiden, Univ.) CORTE.

N. N. Woroshtzow und W. W. Koslow, Studien in der Naphthalinreihe. V. Mitt. I-Nitro-8-chlornaphthalin und 8-Chlornaphthol-(I). (III. vgl. C. 1931. I. 778. 1934. II. 1456.) Sowohl das nach FRIEDLÄNDER, KARAMESSINIS u. SCHENK (vgl. Ber. dtsch. chem. Ges. 55 [1922]. 47) ohne Angabe des F., sowie das von Atterberg (vgl. Ber. dtsch. chem. Ges. 9 [1876]. 316. 926) dargestellte 1-Nitro-8-chlornaphthalin (I) konnte in 2 Formen gespalten werden. Eine ähnliche Isomerie beschreiben FRANZEN u. Helwert (vgl. Ber. dtsch. chem. Ges. 53 [1920]. 319). — Die Nitrogruppe in I zeigt eine ungewöhnliche Beweglichkeit (vgl. Rule u. Barlett, C. 1932. I. 1895), so daß sich aus den Mutterlaugen II isolieren läßt. Die entstandene salpetrige Säure wirkt nitrosierend auf II. Die Hydrolyse, gleichgültig ob durch Ansäuern oder durch Erhitzen in W. erreicht, ist unvollständig; letztere scheint aber weiter zu gehen. — Beide Formen von I liefern mit PCl<sub>5</sub> das gleiche Dichlornaphthalin.

Versuche. 1-Nitro-8-chlornaphthalin, Ĉ<sub>10</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>NCl (I), a) aus 1-nitronaphthalin-sulfonsaurem Natrium u. Natriumchlorat unter Zugabe isomerer Dichlorbenzole; b) aus 1-Nitronaphthalin u. Cl mit FeCl<sub>3</sub>. Beide Rohprodd. W.-Dampf dest. u. aus Eg. u. A. fraktioniert krystallisieren: Nadeln, F. 93—94°; Täfelchen, F. 125°. — 8-Chlornaphthol-(I), C<sub>10</sub>H<sub>2</sub>OCl (II), aus den Mutterlaugen obiger W.-Dampfdest. durch Ansäuern. Aus W. Nadeln, F. 67°. — Hydrolyse von I: in W. kochen, nach 30 Min. 10°/<sub>0</sub> HNO<sub>2</sub>; dann keine weitere Vermehrung. 82°/<sub>0</sub> unverändertes I. Mutterlauge mit Bisulfit reduzieren, diazotieren u. mit H-Säure kuppeln: violette Färbung zeigt Nitrosoverb. an. Alkali führt die Hydrolyse nicht zu Ende. (Ber. dtsch. chem. Ges. 69. 412—15. 5/2. 1936. Moskau, Mendeleisen Chem.-technolog. Inst.)

N. N. Woroshtzow und W. W. Koslow, Studien in der Naphthalinreihe. VI. Mitt. Uber einige Umwandlungen des diazotierten 1-Nitronaphthylamins-(8). (V. vgl. vorst. Ref.) Nach GATTERMANN wird aus 1-Nitronaphthylamin-(8) die Sulfinsäure (I) (vgl. REISSERT, Ber. dtsch. chem. Ges. 55 [1922]. 862) gewonnen; ebenso gelang die Darst. des entsprechenden Disulfids (II), während die Leukartsche Rk. in neutraler oder schwach saurer Lsg. zu harzigen Prodd., in stark saurer Lsg. zu 1-Nitronaphthol-(8) (III) führte. 1-Nitronaphthalinsulfinsäure-(5) läßt sich nach Fries u. Schümann (vgl. Ber. dtsch. chem. Ges. 47 [1914]. 1195) zum Mercaptan reduzieren, das isomere I dagegen gibt Naphthylsultam, vermutlich nach folgendem Schema:

O<sub>2</sub>N SO<sub>2</sub>H O<sub>2</sub>N SH HN—SO<sub>2</sub>

III gibt beim Kuppeln mit Diazoverbb. keine Azofarbstoffe; es findet Absorption der Diazokomponente statt, augenscheinlich unter Bldg. der Diazooxyverb.

Versuche. 1-Nitronaphthalinsulfinsäure-(8) (I), aus diazotiertem 1-Nitronaphthylamin u. gesätt. wss. schwefliger Säure mit Naturkupfer C. SO<sub>2</sub> einleiten, erwärmen, Cu-Salze mit Soda zusetzen, ansäuern. Aus W. sandfarbene Nadeln, F. 151 bis 152°. Natriumsalz aus wss. A., gelbe Nadeln. Kupfersalz, C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>Cu, aus W. grünlichblaue Nadeln. — 1,1′-Dinitrodinaphthyl-8,8′-disulfid (II), durch Umsetzung von 1-Nitronaphthylamin-(8) Diazolsg. u. Natriumsulfid + S in W.; Nd. aus CHCl<sub>3</sub>, grünlichbraune Nadeln, F. 212—214°. — Verss. zur Darst. von 1-Nitrothionaphthol-(8): a) diazotiertes Amin u. Kaliumxanthogenat in A.; aus A. Nadeln, F. 210—212°, N-haltig, aber S-frei; — b) in wss. Lsg. führt die Rk. zu rasch verharzendem gelben Nd.; — c) I u. Glucose in A. mit NaOH versetzen, erhitzen, ansäuern; F. 174,5°; S- u. N-haltig; — d) I in Sodalsg. mit Natriumsulfidlsg., ansäuern, aus Bzl. Nadeln, F. 175—176°. — 1-Nitronaphthol-(8) (III), C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>N, aus dem Amin; grünlichgelbe Nadeln, F. 2120–(Zers.). Bariumsalz, l. in W. Bleisalz, C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>Pb, aus Na-Salz u. Bleiacetat, gelbe Nadeln. (Ber. dtsch. chem. Ges. 69. 416—19. 5/2. 1936. Moskau, Mendelejewsches Chem.-technolog. Inst.)

P. J. Popow, Untersuchung der bei der Ketondarstellung nach Friedel und Crafts aus Saurechloriden und Phenolathern entstehenden Produkte. Synthese von Ketonen der Naphthalinreihe. Bei der Darst. des 4-Acetyl-I-methoxynaphthols, F. 71-72°, aus α-Naphtholmethylather u. Acetylchlorid in Ggw. von AlCl<sub>3</sub> in CS<sub>2</sub> wurde als Nebenprod. das alkalilosliche 2,4-Diacetyl-1-naphthol, C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>, F. 139—140°, gewonnen, das auch aus 2-Acetyl-1-naphthol u. CH3COCl synthetisiert werden konnte. Wahrend in diesem Falle das daneben vermutlich entstehende p-Oxymonoketon nicht isoliert werden konnte, wurden bei der Darst. des 4-Benzoyl-1-athoxynaphthols, F. 74-75°, zwei Nebenprodd. erhalten: 2,4-Dibenzoyl-1-oxynaphthalin, C<sub>24</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>, F. 138—139°, u. 4-Benzoyl-1-oxynaphthalin,  $C_{17}H_{12}O_2$ , F. 164—165°. Es wird vermutet, daß die Bldg. des Diketons auf folgendem Wege vor sich geht: ein Teil des als Ausgangsmaterial benutzten  $\alpha$ -Naphtholäthyläthers wird von AlCl $_3$  zu  $\alpha$ -Naphthol gespalten, das mit C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COCl den Benzoesaureester liefert; dieser lagert sich unter dem Einfluß von AlCl<sub>3</sub> in 4-Benzoyl-1-naphthol u. 2-Benzoyl-1-naphthol um, wobei bei höherer Temp. das letztere überwiegt; aus 2-Benzoyl-1-naphthol u.  $C_0H_5$ COCl entsteht dann in Ggw. von AlCl<sub>3</sub> das erwähnte Diketon. In der Tat gelang die Darst. von 2-Acetyl-4-benzoyl-1-naphthol, C<sub>19</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>, F. 131—132°, durch Einw. von C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COCl auf 2-Acetyl-1-naphthol in Ggw. von AlCl<sub>3</sub> in guter Ausbeute. Es scheint eine allgemeine Rk. zur Darst. von 1-Oxy-2,4-diketonen der Naphthalinreihe vorzuliegen. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 5 (68). 986—92. 1935.)

Ch. Marschalk, Uber ein neues Kondensationsverfahren. Vf. hat gefunden, daß 2 Moll. gewisser Phenole oder Phenoläther in H2SO4-B(OH)3-Lsg. unter der Wrkg. gewisser Anthrachinonderivv. schon in der Kalte direkt zwischen 2 C-Atomen miteinander verknüpft werden; der eliminierte H wird von den CO-Gruppen des Anthrachinonderiv. aufgenommen, welches aus dem so gebildeten Leukoderiv. durch Reoxydation zurückgewonnen werden kann. Diese kondensierende Wrkg. ist jedoch nicht allen Anthrachinonderivv. gemeinsam; besonders geeignet sind Anthrachinon-1,5- u. -1,8-disulfonsäure. Auch für die Phenole u. ihre Derivv. ist die Rk. nicht allgemein. Phenol, Phenetol, β-Naphthol reagieren nicht, α-Naphthol, sein Athylather, 1,5-Dioxynaphthalin dagegen leicht. Die Ggw. der Borsaure scheint unerlaßlich zu sein. Es handelt sich demnach nicht um eine einfache oxydierende Wrkg. der Anthrachinonsulfonsäuren, welche nicht durch andere H-bindende Substanzen, z. B. Nitrobenzolsulfonsaure, ersetzt werden können. Die Rk. ist somit nicht mit der von SCHOLL u. Seer (C. 1922. I. 1404) vergleichbar. Vermutlich addiert sich das Phenolderiv. unter der Wrkg. der B(OH)3 an die CO-Gruppen der Anthrachinondisulfonsaure zu einem labilen Zwischenprod. Dieses zerfallt unter Bldg. der Leukoanthrachinondisulfonsaure, u. die beiden eliminierten phenol. Radikale binden sich gegenseitig. Das Kondensationsprod. wird manchmal durch die konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sulfoniert, was durch Verwendung einer nur 88—90% ig. Saure vermieden werden kann. — Beispiele: 100 g konz.  $\rm H_2SO_4$ , 5 ccm W., 5 g B(OH)<sub>3</sub> u. 10 g K-Anthrachinon-1,5-disulfonat bis zur Lsg. erwärmen, in Eis kühlen, 7 g  $\alpha$ -Naphtholäthyläther eintragen, bei  $0-5^{\circ}$  schütteln, bis eine Probe, mit W. verd. u. gekocht, gelbe Lsg. u. weißen Nd. gibt (1—2 Stdn.); in 500 ccm W. gießen, kochen, Nd. neutral waschen. 5—6 g. F. 212—213°, ident. mit α-Dinaphtholathyläther (Scholl u. Seer, l. c.). Das Filtrat liefert durch Oxydation, z. B. mit (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>a</sub>, u. Aussalzen mit KCl das Anthrachinondisulfonat zurück.

— Gleicher Vers. mit 7 g 1,5-Dioxynaphthalin (4 Stdn.) ergibt ein oxydables Prod., welches unter Luftabschluß gewaschen u. durch Dest. mit Toluol getrocknet wird. Graues Pulver, unl. in sd. W., l. in Alkalien, mit (p)  $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot Cl$  nicht kuppelnd. Alkal. Lsg. gibt mit  $(NH_4)_2S_2O_8$  dunkelbraunen Nd. Konst. noch aufzuklären. (Bull. Soc. chim. France [5] 3. 121—24. Jan. 1936.)

Charles Marschalk, Einwirkung von Isatin auf a-Naphtholathylather. Steopoe (C. 1927. II. 75) hat versucht, Isatin u. α-Naphtholäthyläther (I) mittels konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zu kondensieren, hat aber nur wechselnde Mengen von Diathoxy-α-dinaphthyl (II) erhalten u. dessen Bldg. wegen des Auftretens von SO<sub>2</sub> mit einer oxydierenden Wrkg. der H2SO4 auf I erklart. Er vermerkt zwar, daß die Farbe des Isatins wahrend der Rk. verschwindet, gibt aber keine Erklarung hierfür. Vf. hat die Einw. von Isatin auf I in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> eingehend untersucht, u. zwar in der Kälte, um die oxydierende Wrkg. der H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> möglichst zu vermeiden. Es hat sich folgendes ergeben: 1. Bldg. merklicher Mengen von II durch die oxydierende Wrkg. der H2SO4 ist unter den eingehaltenen Rk.-Bedingungen ausgeschlossen. — 2. Isatin läßt sich mit I sehr leicht kondensieren, u. zwar bilden sich, je nach den molaren Mengenverhältnissen, verschiedene Prodd. — 3. Läßt man 1 Mol. Isatin auf 1 Mol. I in 93,5% ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> unter Eiskühlung einwirken, so erhalt man sehr schnell u. mit 85% Ausbeute ein schwach fleischrotes Prod., unl. in W. u. k. verd. Alkalien, swl. in sd. Toluol, l. in A.; Lsg. in konz.  $\rm H_2SO_4$  blau. II bildet sich hierbei nicht. — 4. Ganz anders verläuft die Rk., wenn man 2 Moll. I auf 1 Mol. Isatin in  $84^{\circ}/_{\circ}$ ig.  $\rm H_2SO_4$  (um Sulfonierung des II zu vermeiden) einwirken laßt. Man erhalt eine gewisse Menge II, u. zwar ohne SO2-Bldg., neben einem schwach braunen, in W. unl., in Toluol u. A. Il. Prod., dessen Lsg. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> grün ist. — 5. Man erhält ein ähnliches Resultat, wenn man in 840/0ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 Mol. I auf das nach 3. gebildete Kondensationsprod. (mit sd. Toluol gewaschen, daher sicher frei von II) einwirken läßt. — 6. Bei Einw. von 84% ig. H2SO4 allein auf das nach 3. gebildete Prod. wird dieses zwar teilweise verändert, aber es bildet sich kein II. Auch I liefert mit 84º/oig. H2SO4 allein kein II. — Vf. schließt aus diesen Tatsachen, daß die Bldg. von II auf der Einw. von überschüssigem I auf ein Kondensationsprod. von Isatin mit I beruht, daß die H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dabei nicht oxydierend wirkt, u. daß die Rolle des Isatins nicht einfach die eines H-Acceptors ist. Es besteht eine gewisse Analogie mit dem im vorst. Ref. beschriebenen Verf., aber mit dem Unterschied, daß sich hier ein Zwischenprod, isolieren läßt, u. daß nur relativ wenig des verwendeten I in II umgewandelt wird. — Vf. hat noch festgestellt, daß auch andere chinonartige Substanzen die Eig. besitzen, I in II zu überführen, z. B. Phenanthrenchinon. (Bull. Soc. chim. France [5] 3. 124-29. Jan. 1936.) LINDENBAUM.

Charles Marschalk, "Einwirkung von Isatin auf α-Naphtholüthylüther." Bericht bezüglich des versiegelten Schreibens No. 473. (Vgl. vorst. Ref.) Das aus je 1 Mol. Isatin u. α-Naphtholüthylüther (I) erhaltene Rohprod. zers. sich bisweilen beim Umkrystallisieren, selbst wenn es mit sd. Toluol gewaschen ist. Um dies zu vermeiden, ersetzt man das Waschen mit Toluol u. Alkali durch eine einfache Extraktion mit 5 Teilen sd. A. u. krystallisiert den Rückstand aus ca. 100 Teilen Xylol um. Man erhält mkr. Nudeln, F. 255—256° (Zers.); Lsg. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> stahlblau; versetzt man die sd. alkoh.-wss. Lsg. mit etwas NaOH, so fällt die Verb. erst auf Zusatz von Säure wieder aus. Die Verb. hat die Zus. C<sub>20</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>N, ist also ein Additionsprod. von Isatin u. I u.

HO·C·C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>·OC<sub>2</sub>H<sub>8</sub>
11 C<sub>8</sub>H CO
NH

durfte 3-[4'-Athoxynaphthyl-(Î')]-dioxindol (II) sein. Sie konnte auch auf einem anderen Wege dargestellt werden: 4-Brom-1-athoxynaphthalin (UNDERWOOD u. Mitarbeiter, C. 1930. II. 3609) in sd. A. mit Mg u.

Spur J umgesetzt, Isatin zugegeben, ca. 2 Stdn. gekocht, mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zers., Ā.-Rückstand mit W.-Dampf dest., halbfesten Rückstand abgepreßt u. mit sd. Toluol gewaschen. Aus Xylol, F. 254—256° (Zers.). — Die Rk. von II mit I, welche zum 4,4'-Diāthoxy-1,1'-dinaphthyl (III) u. verschiedenen, noch nicht aufgeklarten Kondensationsprodd. führt, scheint recht komplex zu verlaufen. Ersetzt man II durch Dioxindol, so bildet sich kein III. Dieses entsteht demnach bei einer Rk. zwischen I u. II, deren Natur noch unklar ist. Die vollständige Kondensation von 1 Mol. Isatin mit I erfordert nicht 2, sondern 3 Moll. I, u. desgleichen erfordert II für die vollständige Rk. 2 Moll. I. Von den außer III gebildeten Kondensationsprodd. konnte eines rein isoliert werden. Es ist weiß, krystallin; F. (bloc) 201—202°, im H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Bad 214—215°; Lsg. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> grünlichgelb. (Bull. Soc. chim. France [5] 3. 129—34. Jan. 1936. Villers-Saint-Paul, Etabl. KUHLMANN.)

I. S. Ioffe und S. G. Kusnetzow, Diaryle und ihre Derivate. IV. Oxydation der 2-Naphthol-6-sulfosaure und des 2,6-Dioxynaphthalins. (III. vgl. C. 1935. I. 391.) Die Oxydation des Na-Salzes der 2-Naphthol-6-sulfosäure (I) mittels FeCl<sub>3</sub> bei 25° liefert nach 20 Tagen 75°/<sub>0</sub> 2,2'-Dioxy-1,1'-dinaphthyl-6,6'-disulfosäure (II); bei höheren Tempp. bildet sich 1-Chlor-2-naphthol-6-sulfosäure. Durch 12-stdg. Erhitzen mit 25°/<sub>0</sub>ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf 170—180° konnte II in 2,2'-Dioxy-1,1'-dinaphthyl, F. 216°, verwandelt werden. Bei der Kalischmelze ging II in das 2,6,2',6'-Tetraoxy-1,1'-dinaphthyl (III) über, welches mit p-Nitrophenyldiazoniumsalz den Monoazofarbstoff IV lieferte. III konnte auch durch vorsichtige oxydative Kondensation von 2,6-Dioxynaphthalin mittels FeCl<sub>3</sub> erlalten werden; ein Überschuß an FeCl<sub>3</sub> führt zu einem tetramolekularen Prod. (Sachs, Ber. dtsch. chem. Ges. 39 [1906]. 3006) der vermutlichen Konst. V.

Versuche. Di-Na-Salz der 2,2'-Dioxy-1,1'-dinaphthyl-6,6'-disulfosaure, C<sub>20</sub>H<sub>12</sub> O<sub>8</sub>S<sub>2</sub>Na<sub>2</sub>·7 H<sub>2</sub>O. — 2,6,2',6'-Tetraoxy-1,1'-dinaphthyl (III), C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>. F. 318—320°. Autoxydiert sich, besonders in alkal. Lsg., zu einem farblosen Prod. Monoazofarbstoff IV, C<sub>25</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>, F. 179—183°. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 5 (68). 877—85. 1935. Leningrad, Chem.-Technolog. Inst.)

I. S. Ioffe und J. W. Gratschew, Diaryle und ihre Derivate. V. Optische Aktivität der Sulfosäuren des 2,2-Dioxy-1,1-dinaphthyls. (IV. vgl. vorst. Ref.) In Analogie zur opt. Spaltung o-substituierter Diphenylderivv. wurde die Zerlegung der 7,7'- u. 6,6'-Disulfosäuren des 2,2'-Dioxy-1,1'-dinaphthyls über die diastereomeren Brucinsalze in die opt. Antipoden durchgeführt. Die Drehwertbest. wurde an den Na-Salzen in alkal. Lsg. durchgeführt, da in saurer Lsg. die Drehung unbedeutend war. Die Racemisierung in alkal. Lsg., besonders beim Erhitzen, verläuft für die beiden Sulfosäuren verschieden schnell.

Versuche. Di-Na-Salz der 2,2'-Dioxy-1,1'-dinaphthyl-7,7'-disulfosaure,  $C_{20}H_{12}O_8S_2Na_2$ . Dibrucinsalze,  $C_{88}H_{68}O_{16}N_4S_2$ ,  $[\alpha]_D^{20}=+24,1^\circ$  u.  $-13,1^\circ$ . Daraus die opt.-akt. Di-Na-Salze,  $[\alpha]_D^{20}=-312^\circ$  u.  $[\alpha]_D^{22}=+259^\circ$  bzw. die freien Säuren,  $-195^\circ$  fur die l- u.  $+110^\circ$  für die d-Säure. — Die nicht isolierten Salze der 2,2'-Dioxy-1,1'-dinaphthyl-6,6'-disulfosaure zeigten folgende Drehwerte: l-Brucinsalz,  $[\alpha]_D^{10}=-42,7^\circ$ , d-Brucinsalz,  $[\alpha]_D^{20}=-65^\circ$ , l-Di-Na-Salz,  $[\alpha]_D^{20}=-154^\circ$ , d-Di-Na-Salz,  $[\alpha]_D^{20}=+166^\circ$ . Die opt.-akt. Antipoden dieser Säure racemisieren sich schneller als die der vorigen. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 5 (68). 950—55. 1935.) BERSIN.

Antoine Willemart, Untersuchungen über die dissoziierbaren Anthracenoxyde: Einfluβ der Naphthylgruppen in meso. Im Anschluß an die von DUFRAISSE u. ETIENNE (C. 1985. II. 3237) gemachte Entdeckung, daß 9,10-Diphenylanthracen ein dissoziierbares Photooxyd bildet, will Vf. den Einfluß verschiedener Gruppen in der meso-Stellung der Anthracenverbb. systemat. untersuchen. Vorliegende Arbeit betrifft die Naphthylgruppen. — Das schon bekannte 9,10-Di-α-naphthylanthracen ist durch Red. des 9,10-Di-α-naphthyl-9,10-dioxy-9,10-dihydroanthracens mit KJ in Eg. erhalten worden (GUYOT u. STAEHLING, Bull. Soc. chim. France [3] 33 [1905]. 1115); gelblich, F. (bloc) 430—431°. Analog hat Vf. 9,10-Di- $\beta$ -naphthyl-9,10-dioxy-9,10-dihydroanthracen,  $C_{34}H_{24}O_2$ , F. (bloc) 366—367°, u. 9,10-Di- $\beta$ -naphthylanthracen,  $C_{34}H_{22}$ , gelblich, F. (bloc) 378—379°, dargestellt. Beide KW-stoffe sind thermochrom, zweifellos infolge 430-4310. ihrer lange bekannten Neigung, die Diradikalform anzunehmen. Ihre bemerkenswerteste Eig. ist aber die Bldg. eines dissoziierbaren Photooxyds: Setzt man eine Lag. an der Luft dem Sonnenlicht aus u. verdampft das Lösungsm., so verbleibt ein Rückstand, welcher, auf 180—200° erhitzt, reinen O abspaltet, u. zwar ca. 70°/0 derjenigen Menge, welche 1 Mol. O für 1 Mol. KW-stoff entspricht. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 201. 1201—02. 9/12. 1935.) LINDENBAUM.

189\*

William John Boyd und William Robson, Die Synthese von Aminosauren. III. Tryptophan. (II. vgl. C. 1935. I. 3789.) Unter Verwendung von Piperidin als Katalysator zur Kondensation von Indol-3-aldehyd mit Hydantion u. von Ammoniumsulfid als Reduktionsmittel u. hydrolyt. Agens kann Tryptophan leicht in guter Ausbeute u. Reinheit dargestellt werden. Eine Fällung mit Quecksilbersulfat fallt bei dieser Methode weg. Das Verf. ist zur Herst. kleiner Mengen der Aminosaure verwendbar. — Indolalhydantoin,  $C_{12}H_9O_2N_2$ : durch Kochen von Indol-3-aldehyd, Hydantoin u. Piperidin; F. 330°. — Tryptophan,  $C_{11}H_{12}O_2N_2$ : durch 500-std. Erhitzen des vorigen mit Ammoniumsulfid u. Ammoniak auf 100—103° im Rohr. F. 275—282°. — 3,5-Dinitrobenzoylderiv., F. 240°. (Biochemical J. 29. 2256—58. Okt. 1935.) Bredereck.

Sisir Kumar Guha, Untersuchungen über indigoide Farbstoffe. (Vgl. C. 1934. II. 604. 3120.) 5-Methyl-3-oxythionaphthen (I) kondensiert sich leicht mit Aldehyden. Dargestellt wurden die Verbb. mit Glyoxal (II), zahlreichen substituierten Benzaldehyden u. Zimtaldehyd. Dieselben sind gefarbt u. krystallisieren gut, so daß sie sich auch für die Identifizierung von Aldehyden eignen. Sie geben mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> charakterist. gefarbte Lsgg., aus welchen sie durch W. fein verteilt gefallt werden, geeignet für die Färbung auf Wolle aus saurem Bade. Die Färbungen auf Baumwolle sind nicht so leicht zu bewirken, da die Farbstoffe durch alkal. Hydrosulfit sehwer verküpt werden. Die Cinnamylidenverb. konnte auf Baumwolle nicht entwickelt werden. — Auch der Farbstoff III wurde dargestellt u. mit dem 5-Methylthionaphthen (2)-acenaphthylenindigo (l. c.) verglichen.

$$\text{II} \quad \begin{bmatrix} \text{CH}_3 \cdot \begin{bmatrix} 5 & 4 & 1 \\ 6 & 1 & 2 \\ \end{bmatrix} \text{C}; \text{CH} - \end{bmatrix}_4 \qquad \qquad \\ \text{III} \quad \begin{bmatrix} \text{CH}_3 \cdot \begin{bmatrix} 5 & 4 & 1 \\ 6 & 7 & 2 \\ \end{bmatrix} \text{C} = C \underbrace{\begin{bmatrix} 1' \\ 2' \end{bmatrix}}_{2} \text{C} = C \underbrace{\begin{bmatrix} 1' \\$$

Versuche. Bis-[5-methylthionaphthen-(2)]-äthylenindigo (II),  $C_{20}H_{14}O_2S_2$ . Lsg. von I in h. absol. A. mit wss. Lsg. von Glyoxal-Na-disulfit u. konz. HCl versetzt,  $1^1/_2$  Stde. crhitzt, Krystalle h. abfiltriert, mit A. u. h. W. gewaschen. Aus Pyridin oder Nitrobenzol dunkelrote Nadelbüschel, F. >300°, wl., unl. in Alkalien. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lsg. tief grün. Farbt Wolle dunkelrot, Baumwolle aus tief gelber Küpe violettrot. — Der bei den folgenden Namen fortgelassene Rest ist 5-methylthionaphthen. — 2-[4'-(Dimethylamino)benzyliden]-, C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>ONS. Je 0,002 g-Mol. I u. p-Dimethylaminobenzaldehyd in 10 ccm absol. A. mit 1 ccm konz. HCl 15 Min. gekocht, abgekühlt, gelbe Krystalle des Hydrochlorids mit verd. A. (1:1) hydrolysiert, freie Verb. mit h. W. gewaschen. Aus verd. Eg. oder Pyridin rote Prismen, F. 198—199°, unl. in Alkalien.  $\rm H_2SO_4$ -Lsg. blau. Färbt Wolle zinnoberrot, Baumwolle aus rötlicher Küpe hellrot. — 2-[3'-Aminobenzyliden]-,  $\rm C_{16}H_{13}ONS$ . Ebenso mit m-Aminobenzaldehyd; Hydrochlorid (gelbe Platten) mit sd. 2-n. NaOH zerlegt. Aus verd. Pyridin braunlichgelbe, seidige Nadeln, F. 157°. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lsg. violettblau. Farbt Wolle tief gelb, Baumwolle aus gelblicher Küpe gelb. — Die analog dargestellten folgenden Verbb. fielen aus den sd. Ansatzen aus u. — Die analog dargestellten tolgenden Verbb. fielen aus den sd. Ansätzen aus u. wurden meist aus verd. Eg. umkrystallisiert. Färbungen hellgelb bis orangegelb u. braunlichgelb. —  $2 \cdot [4' \cdot Nitrobenzyliden] \cdot$ ,  $C_{16}H_{11}O_{3}NS$ , aus Eg. orangerote Rechtecke, F. 264°.  $H_{2}SO_{4}$ -Lsg. grünlichblau. —  $2 \cdot [3' \cdot Nitrobenzyliden] \cdot$ ,  $C_{16}H_{11}O_{3}NS$ , aus Eg. gelbe, seidige Rechtecke, F. 233°.  $H_{2}SO_{4}$ -Lsg. blau. —  $2 \cdot [4' \cdot Chlorbenzyliden] \cdot$ ,  $C_{16}H_{11}OClS$ , aus A. hellgelbe Rechtecke, F. 178°.  $H_{2}SO_{4}$ -Lsg. rötlichbraun. —  $2 \cdot Anisyliden \cdot$ ,  $C_{17}H_{14}O_{2}S$ , hellgelbe Nadeln, F. 157°.  $H_{2}SO_{4}$ -Lsg. tief rot. —  $2 \cdot [4' \cdot Oxybenzyliden] \cdot$ ,  $C_{16}H_{12}O_{2}S$ , hellbräunlichgelbe, seidige Nadeln, F. 252°.  $H_{2}SO_{4}$ -Lsg. bräunlichrot. —  $2 \cdot [3' \cdot Oxybenzyliden] \cdot$ ,  $C_{17}H_{14}O_{2}S$ , tief gelbe Nadeln, F. 200°.  $H_{2}SO_{4}$ -Lsg. bräunlichrot. —  $2 \cdot p \cdot Toluyliden \cdot$ ,  $C_{17}H_{14}O_{2}S$ , aus Eg. gelbe Nadelbüschel, F. 159°.  $H_{2}SO_{4}$ -Lsg. bräunlichrot. —  $2 \cdot Vanilluliden \cdot$ ,  $C_{17}H_{14}O_{2}S$ , tief gelbe Nadeln, F. 194°.  $H_2SO_4$ -Lsg. braunlichrot. — 2-Vanillyliden.,  $C_{17}H_{14}O_3S$ , tief gelbe Nadeln, F. 194°.  $H_2SO_4$ -Lsg. tief rot. — 2-[3',4'-Dioxybenzyliden]-,  $C_{16}H_{12}O_3S$ , hellbraune Rechtecke, F. 248°.  $H_2SO_4$ -Lsg. tief rot. — 2-Piperonyliden-,  $C_{17}H_{12}O_3S$ , tief gelbe Nadeln, F. 231°.  $\rm H_2SO_4\text{-}Lsg.$ purpurn. — 2-Cinnamyliden-,  $\rm C_{18}H_{14}OS$ , orangegelbe Nādelchen, F. 184°.  $\rm H_2SO_4\text{-}Lsg.$ violettrot. — 2-Benzyliden-,  $\rm C_{16}H_{12}OS$ , gelbe Rechtecke, F. 147°.  $\rm H_2SO_4\text{-}Lsg.$ Lsg. braunlichrot. — 5-Methylthionaphthen-(2)-aceanthrylen-(1')-indigo (III), C25H14O2S. I u. Aceanthrenchinon (LIEBERMANN u. ZSUFFA, Ber. dtsch. chem. Ges. 44 [1911]. 209) in Eg. mit konz. HCl 15 Min. gekocht, Nd. mit Eg. u. sd. W. gewaschen. Aus Xylol oder Nitrobenzol tief rote Nadelbüschel, F.  $>310^\circ$  (rote Dāmpfe), wl.  $\rm H_2SO_4$ -Lsg. gelblichgrün. Farbt Wolle orangebraun, Baumwolle aus gelber Küpe hellockerrot. (J. Indian chem. Soc. 12. 659-64. Okt. 1935. Patna, Science Coll.) LINDENBAUM.

S. M. Cherlin und A. J. Berlin, Arsenderivate des Carbazols. (Vgl. C. 1935. I. 3277.) Beim Einleiten von SO<sub>2</sub> in eine Lsg. von Carbazyl-3-arsonsäure (I) in gleichen Voll. A. + konz. HCl u. in Ggw. von Spuren J. entsteht das

Carbazyl-3-dichlorarsin (II), C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>NAsCl<sub>2</sub>, F. 150°. Erhitzt man die Lsg. zum Sieden bzw. erwärmt man eine Lsg. von II in A. + HCl zum Sieden, so findet unter Blaufärbung ein Zerfall von II in Carbazol + AsCl<sub>3</sub> statt. Es wird auf ähnliche Beispiele der Sprengung der C-As-Bindung hingewiesen. Mittels Ammoniak in Aceton konnte II zur Carbazyl-3-arsinsäure, C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>NAs(OH)<sub>2</sub>, F. 267—269° verseift werden. Als Nebenprod. der Darst. von I (Na-Salz, C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>NAsO<sub>3</sub>Na·5 H<sub>2</sub>O) wurde eine rote Verb. (Nitrocarbazyl-3-arsinsäure?) erhalten. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Ser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 5 (68). 938—42. 1935. Moskau, Chem.-Pharmazeut. Inst.)

O. Bremer, Uber die Synthese nitrierter 2,3-Dihydropyrimidazole. Durch Kondensation der Mononatriumverb. des Glykols bzw. von β-Aminoathylalkohol mit den entsprechenden Chlornitropyridinen werden die Verbb. I (vgl. C. 1935. II. 1175) — IV erhalten. I, II u. IV lassen sich mit Thionylchlorid zu V, VI u. VII chlorieren, deren Halogen weniger beweglich ist als im 3-Nitro-4-chlorpyridin. V läßt sich zum Diamin reduzieren u. in das Triazol verwandeln. Chlorierung von III führt überraschenderweise zu einem Deriv. des Pyrimidazols (VIII); ebenso reagiert das Chlorhydrat der m-Bromverb. von III unter Bldg. von IX. Als Zwischenprodd. werden Dihydropyrimidazoliumchloride angenommen, deren fünfwertiger N beiden Ringen angehort; beim Vers., sie mit Diathylamin zu kondensieren, gehen sie in die Basen über. Vf. nimmt, im Gegensatz zu TSCHITSCHIBABIN u. Mitarbeiter (vgl. C. 1932. I. 525 u. früher), ein Zustandekommen des Orthoringschlusses nach dem Pyridin-N durch eine intramolekulare Alkylierung (vgl. Löffler u. Grosse, Ber. dtsch. chem. Ges. 40 [1907]. 1325) an, die über die Ammoniumbase X u. die Pseudobase XI zu XII führt (vgl. MUMM u. Mitarbeiter, Liebigs Ann. Chem. 443. 272 [1925]), da die Chlorierung von 2-β-Oxydiathylamino-5-nitropyridin nicht auf der Stufe der  $\beta$ -Chlorverb. stehen bleibt, sondern Ringschluß unter Bldg. von XIV eintritt. Zwischen X u. XII wird in wss. Lsg. ein Gleichgewicht angenommen, das durch Erhöhung der Hydroxylionenkonz. zugunsten von XII verschoben wird. Da sich vom 2-(\$\beta\$-Oxyāthylamino)-pyridin mit Thionylchlorid u. vom 2-Allylamino-5-nitropyridin durch Addition von HBr die  $\beta$ -Halogenverbb. gewinnen lassen, muß auch von III primär Chlorierung angenommen werden.

O<sub>2</sub>N CH<sub>3</sub> O<sub>4</sub>N CH<sub>4</sub> O<sub>5</sub>N CH<sub>5</sub> CH<sub>5</sub>

Versuch (β-chloräthylamino)-pyridin (V), C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>Cl, aus 3-Nitro-4-(β-cxyāthylamino)-pyridinchlorhydrat (I) u. Thionylchlorid. Aus verd. A. hellgelbe Nadeln, F. 104°. — 3-Amino-4-(β-chlorāthylamino)-pyridin aus V u. Natriumhydrosulfitlsg. Aus Bzl. mit PAe. fallen, Nadeln oder Prismen F. 85—86°. Die Verb. verwandelt sich nach kurzer Zeit in eine zāhe M. Stabiles Chlorhydrat, C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>; aus A.-Ā. Krystalle. — 3-Nitro-4-(β-oxyāthoxy)-pyridin (II), C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>, aus 3-Nitro-4-chlorpyridin u. Glykolmononatriumverb., Nadeln, F. 112—113°. — 3-Nitro-4-(β-chlorāthoxy)-pyridin (VI), C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Cl, aus II in CHCl<sub>3</sub>-Suspension, wie V. Gelbe Krystalle, F. 70 bis 71°; sintern ab 44°. — 3-Amino-4-chlorpyridin, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N<sub>2</sub>Cl, aus 3-Nitro-4-chlorpyridin (F. 74—75°; vgl. Reitmann, C. 1934. I. 3597; F. 45°; Kp.<sub>5</sub> 95°) in wss. Suspension. Natriumhydrosulfitlsg.; aus A.-PAe. silberglänzende Tafeln, F. 82°. — 2-(β-Oxyāthylamino)-5-nitropyridin (III), C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>, aus 2-Chlor-5-nitropyridin u. 3-Amino-āthylalkohol. Aus W. gelbe Prismen, F. 131—132°; Erwārmen mit Alkalien tiefe Orangefārbung. Chlorhydrat, aus alkoh. Lsg.; verfilzte Nadeln, F. 182°; Hydrolyse. — 2-(β-Oxyāthylamino)-3-brom-5-nitropyridin, C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>Br, aus 2-Chlor-3-brom-5-nitropyridin u. β-Aminoāthylalkohol. Aus verd. A. citronengelbe Nadeln, F. 136°. — 2-(β-Oxyāthylamino)-pyridin, C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>ON<sub>2</sub>, aus 2-Chlorpyridin u. β-Aminoāthylalkohol in Rohr bei 180°. Gelbe Krystalle, F. 65°. Chlorhydrat, Nadeln, F. 158,5°. — 2-(β-Chloräthoxy)-5-nitropyridin (IV), C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, aus 2-Chlor-5-nitropyridin wie II. Aus W. Prismen, F. 113—114°. — 2-(β-Chlorāthoxy)-5-nitropyridin (VII), C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Cl, aus IV. Aus

A. Tafe ln, F. 131—132°. — 2-(β-Diāthylaminoāthoxy)-5-nitropyridin, C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>, a) aus VII u. Diāthylamin im Rohr bei 130°. b) aus β-Natriumdiāthylaminoāthylat u. 2-Chlor-5-nitropyridin. Orangegelb, Kp<sub>.3</sub> 170°. Schiffsche Base, C<sub>20</sub>H<sub>28</sub>ON<sub>4</sub> aus Akanariengelbe Nadeln, F. 131°. Pikrat, rote Krystalle, F. 163—164°. — 2-(β-Aminoāthylamino)-5-nitropyridin, C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>, aus dem Chlornitropyridin u. Äthylendiaminhydrat; gelbe Krystalle, F. 123°. — 2-(β-Diāthylaminoāthylamino)-5-nitropyridin, C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>, aus Diāthylaminoāthylamin u. dem Pyridin; dunkelgelbes Öl. — 2-(β-Oxydiāthylamino)-5-nitropyridin, C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>, aus β-Oxydiāthylamin. Gelbe Krystalle, F. 59—60°. — 2-Allylamino-5-nitropyridin, C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, im Rohr bei 110°. Hellgelbe Nadeln, F. 97°. — 2-(β-Brompropylamino)-5-nitropyridin, C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>Br, aus vorigem u. HBr im Rohr. Aus Bzl.-PAe. hellgelbe Prismen. — 2,3-Dihydro-3-methyl-5-nitropyrimidazol (XIII), C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, aus vorigem; orangegelbe Prismen, F. 185°. — 2,3-Dihydropyrimidazol (XIII), C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>, a) aus 2-(β-Chlorāthylamino)-pyridin, b) aus N-(β-Oxyāthyl)-2-pyridoniminchlorhydrat (vgl. KNUNJANZ, C. 1935. I. 3543). Aus Bzl. gelbe Rhomben, F. 64—65°. Pikrat aus A., F. 213°. — 2,3-Dihydro-5-nitropyrimidazol (VIII), C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, a) aus 2-(β-Oxyāthylamino)-5-nitropyridinchlorhydrat u. Thionylchlorid; b) aus III u. HCl im Rohr bei 180°. Aus W. orangegelbe Prismen, F. 258° (Zers.). Chlorhydrat (Druckfehler im Orig., d. Ref.) C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>Br, a) aus 2-(β-Oxyāthylamino)-3-brom-5-nitropyridinchlorhydrat u. Thionylchlorid; b) aus VIII u. Br in Eg. + Kaliumactat. Aus A. orange Prismen, F. 222° (Zers.). — N-Athyl-2,3-dihydro-5-nitro-8-oxypyrimidazol, C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>, aus 2-(β-Oxydiāthylamino)-5-nitropyridinchlorhydrat. Aus A. u. CHCl<sub>3</sub> orangerote Krystalle. (Liebigs Ann. Chem. 521. 286—97. 24/1. 1936. Tropeninstitut Hamburg, Chemische Abteilung.)

Robert F. Hunter und Edwin R. Parken, Die Ungesättigtheit und tautomere Beweglichkeit heterocyclischer Verbindungen. VI. Die Beweglichkeit 5-substituierter 1-Oxybenzthiazole, und die ultraviolette Absorption beweglicher und feststehender Derivate des 1-Oxybenzthiazols. (V. vgl. C. 1934. II. 2982.) Das asymm. Triadensystem [H]N·C: O ⇒ N: C·O[H] in den 5-substituierten 1-Oxybenzthiazolen verhält sich völlig anders als das semicycl. Amidinsystem der entsprechenden 1-Aminobenzthiazole (HUNTER u. JONES, C. 1930. II. 3560). So laßt sich beispielsweise 5-Brom-1-oxybenzthiazol mit CH<sub>3</sub>J bei 100° nicht methylieren (HUNTER, C. 1930. I. 2094); auch mit (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> allein oder in Ggw. von Acetonitril laßt sich die Methylierung nicht bewirken, sie gelingt aber in Ggw. von NaOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> in A. oder von NaO CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in Isopropylalkohol (vgl. Kon u. Linstead, C. 1929. II. 2881); das System wird also erst nach Entfernung eines Protons durch den Katalysator gegen Alkylierungsmittel reaktionsfahig. 1-Oxy-5-methylbenzthiazol (III = IV, R = CH<sub>3</sub>) wurde aus p-Tolylthiourethan I (R = CH<sub>3</sub>) uber die Athoxyverb. II dargestellt. Mit (CH<sub>3</sub>) SO<sub>4</sub> u. Alkali liefert es ausschließlich V, dessen Konst. sich aus der Synthese aus VI (R = CH3) ergibt. Ahnlich verläuft die Einw. von  $\mathrm{CH_3J}$  auf das Na- oder Ag-Salz von  $\mathrm{III} \rightleftharpoons \mathrm{IV}$ . In methylalkoh. Lsg. zeigt 1-Oxy-5-methylbenzthiazol fast dieselbe Ultraviolettabsorption wie das Ketoderiv. V, aber eine vollig andere als das III entsprechende 1-Methoxy-5-methylbenzthiazol, hat also im nicht ionisierten Zustand die Struktur IV. Die Abschwachung der Absorption in wss. NaOH ist wahrscheinlich auf eine Abnahme der absorbierenden Molekule durch Bldg. des mit X im Gleichgewicht stehenden Ions IX zuruckzuführen. Das 1. Maximum bei 2900 Å ist charakterist. für die CO-Gruppe, das Ion IX wiegt also vor. — 1-Oxy-5-methylbenzthiazol unterscheidet sich auch im Verh. gegen Br vom 1-Aminoderiv. Während dieses in o- zum N substituiert wird, liefert das Oxyderiv. nicht das erwartete, aus o-Brom-p-tolylthiourethan synthet. erhaltene 3-Bromderiv. VII, sondern VIII oder VIII a, das aus 2-Brom-p-tolylsenföl synthetisiert wurde. — 5-Jod-, 5-Chlor- u. 5-Athoxy-1-oxybenzthiazol, in denen die Richtung der Polarisation der durch ein am Benzolkern stehendes CH3 bewirkten entgegengesetzt ist, verhalten sich bei der Methylierung ebenso wie das 5-Methylderiv. u. liefern 1-Keto-2-methylderivv. Dasselbe ist bei 5-Nitro-1-oxybenzthiazol der Fall. — Mc Clelland u. Warren (C. 1930. II. 911) haben die JACOBSONsche Synthese von Benzthiazolen als umkehrbare Dismutation eines intermediaren Disulfids XI angesehen. Die Unwahrscheinlichkeit dieser Annahme geht daraus hervor, daß die Umwandlung der Arylthiourethane in Athoxybenzthiazole eine höhere Temp. erfordert als ihre Oxydation zu Disulfiden; sie wird weiter dadurch bestätigt, daß Phenylthiourethandisulfid bei längerem Schmelzen unverändert bleibt u. auch beim Erhitzen eines Gemisches von Phenylthiourethan u. 1-Athoxybenzthiazol nicht auftritt.

IX CH2.C.H2< S >C:0 CH2-C.H2-SC-O X XI [C.H. N: CR · S-] Versuche. p-Tolylthiourethan, durch 12-std. Kochen von p-Tolylsenföl mit absol. A. u. etwas Chinolin. Krystalle, F. 85-86°. 1-Athoxy-5-methylbenzthiazol, C10H11. ONS, aus p-Tolylthiourethan u.  $K_3$ Fe(CN)<sub>6</sub> in wss.-alkoh. NaOH bei 80—90°. Gelbliche Tafeln aus A., F. 35—36°. *I-Oxy-5-methylbenzthiazol*,  $C_8$ H<sub>7</sub>ONS (III  $\rightleftharpoons$  IV, R = CH<sub>3</sub>), aus dem vorigen mit h. konz. HCl. Nadeln aus A., F. 168—169°. AgC<sub>8</sub>H<sub>6</sub>ONS, mit AgNO<sub>3</sub> in wss. A., cremefarbiger Nd., zers. sich bei 180°. NaC<sub>8</sub>H<sub>6</sub>ONS, mit NaNH, in Xylol bei 130°. Farbt sich von 233° an dunkel u. sintert, zers. sich bei 260 bis 261°. L. in W. mit alkal. Rk. — 1-Keto-2,5-dimethyl-1,2-dihydrobenzthiazol, C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>. ONS (V, R = CH<sub>3</sub>), aus dem vorigen durch Kochen mit (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. 25°/<sub>0</sub>ig. NaOH in Ggw. von etwas Chlf. oder durch Einw. von CH<sub>3</sub>J auf das Na- oder Ag-Salz bei 100° im Rohr; entsteht ferner beim Erhitzen von VI in Xylol. Nadeln aus A., F. 76 bis 77°. 1-Nitrosimino-2,5-dimethyl-1,2-dihydrobenzthiazol, CoHgON3S (VI, R = CH3), durch Erhitzen von 1-Amino-5-methylbenzthiazol mit (CH3)2SO4 in Methanol u. Behandeln des entstandenen Iminodimethylderiv. mit NaNO2 in Eg. bei 50. Dunkelrotbraune Krystalle, explodiert bei  $144^{\circ}$ . — p-Tolylthioncarbamidsäuremethylester,  $C_9H_{11}ONS$ , aus p-Tolylsenföl mit Methanol u. etwas Chinolin. Krystalle, F. 79—80°. Liefert bei der Oxydation mit  $K_3$ Fe(CN)<sub>6</sub> I-Methoxy-5-methylbenzthiazol,  $C_9H_9$ ONS, Nadeln aus Methanol, F. 32—33°, das bei der Hydrolyse mit HCl 1-Oxy-5-methylbenzthiazol gibt. — Acetylderiv. des 1-Oxy-5-methylbenzthiazols, C10H2O2NS, aus 1-Oxy-5-methylbenzthiazol durch Kochen mit Acetanhydrid, Verd. mit A. u. nochmaliges Kochen oder durch Einw. von CH<sub>3</sub>·COCl auf das Na-Salz. — 4(oder 6)-Brom-1-oxy-5-methylbenzthiazol, C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>ONBrS (VIII oder VIII a), durch Behandeln von 1-Oxy-5-methylbenzthiazol mit Br in Chlf., Auflösen des gebildeten Perbromids in A., Verd. mit W. u. Erhitzen; entsteht ferner bei der Hydrolyse von 4(oder 6)-Brom-1-athoxy-5-methylbenzthiazol (s. u.). Nadeln aus Methanol, F. 239-240°. 4(oder 6)-Brom-1-keto-2,5-dimethyl-1,2-dihydrobenzthiazol,  $C_0H_0ONBrS$ , aus dem vorigen u.  $(CH_3)_2SO_4$  in  $25^0/_0$ ig. NaOH oder durch Bromieren von 1-Keto-2,5-dimethyl-1,2-dihydrobenzthiazol in Chlf. u. Auflösen des roten Perbromids in A. Krystalle aus Methanol, F. 145°. 1-Methoxy-5-methylbenzthiazol gibt beim Bromieren in Chlf. u. Auflösen des Prod. in A. ein Gemisch von Brommethoxy- u. Bromoxymethylbenzthiazol. — 2-Brom-4-methylphenylthiourethan ("o-Brom-p-tolylthiourethan"), C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>ONBrS, aus dem Senföl u. A., Krystalle, F. 32—33°. Hieraus 3-Brom-1-athoxy-5-methylbenzthiazol, Nadeln, F. 36—57°, u. (durch Hydrolyse mit HBr, D. 1,49) 3-Brom-1-oxy-5-methylbenzthiazol, C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>ONBrS, Nadeln aus Methanol, F. 209°. Dieses gibt beim Methylieren 3-Brom-1-keto-2,5-di-methylbenzthiazol, C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>ONBrS, Nadeln aus Methanol, F. 116°. — 3-Brom-4-methylphenylsenföl ("2-Brom-p-tolylthiocarbimid"), C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>NBrS, aus 2-Brom-4-aminotoluol in Chlf. u. CSCl<sub>2</sub> in W. Nadeln aus A., F. 44—45°. Daraus 3-Brom-4-methylphenylthiourethan, C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>ONBrS, Prismen, F. 106°, u. 4(oder 6)-Brom-1-āthoxy-5-methylbenzthiazol, C10H10ONBrS, Nadeln aus A., F. 50-51°. - p-Phenetylthiourethan, C11H15O2NS, Prismen, F. 93—94°. 1,5-Diāthoxybenzthiazol, C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>NŠ, Tafeln aus A., F. 54°. 1-Oxy-5-āthoxybenzthiazol, C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>NS, Nadeln aus A., F. 147°. 1-Keto-5-āthoxy-2-methyl-1,2-dihydrobenzthiazol, C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>O<sub>1</sub>NS, durch Methylieren des vorigen oder durch Kochen des Nitrosiminoderiv. mit Xylol. Nadeln aus A., F. 85°. 1-Nitrosimino-5-āthoxy-2-methyl-1,2-dihydrobenzthiazol, aus der 1-Iminoverb. u. NaNO<sub>2</sub> in Eg. Rotbraunes mikrokrystallin. Pulver, zers. sich bei 139°. — p-Phenetylthioncarbamidsauremethylester, C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>NS, aus p-Phenetylsenföl u. Methanol, Krystalle, F. 68—69°. Liefert mit alkal. K3Fe(CN), 1-Methoxy-5-athoxybenzthiazol, C10H11O2NS, Nadeln aus Methanol, F. 75—76°, das mit HBr (D. 1,49) 1-Oxy-5-athoxybenzthiazol liefert. — p-Jodphenylthiourethan, C<sub>0</sub>H<sub>10</sub>ONJS, Nadeln, F. 106—107°. 5-Jod-1-āthoxybenzthiazol, C<sub>2</sub>H<sub>8</sub>. ONJS, Nadeln aus A., F. 225—226°. 5-Jod-1-oxybenzthiazol, C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>ONJS, Nadeln aus

A., F. 225-226°. 5-Jod-1-keto-2-methyl-1,2-dihydrobenzthiazol, C,H,ONJS, durch Methylierung des vorigen oder durch Erhitzen der Nitrosiminoverb. mit Xylol. Nadeln, F. 135°. 5-Jod-1-nitrosimino-2-methyl-1,2-dihydrobenzthiazol, C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>ON<sub>3</sub>JS, aus dem beim Erhitzen von 5-Jod-1-aminobenzthiazol mit CH<sub>3</sub>J auf 100° entstehenden amorphen Prod. u. NaNO<sub>2</sub> in Eg. Lachsrotes mikrokrystallin. Pulver, explodiert bei 160°. p-Bromphenylthioncarbamidsauremethylester, C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>ONBrS, Nadeln aus Methanol, F. 82 bis 83°. 5-Brom-1-methoxybenzthiazol, C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>ONBrS, aus dem vorigen u. alkal. K<sub>3</sub>Fe (CN)<sub>6</sub> oder durch Bromieren von 1-Methoxybenzthiazol in Chlf. u. Zers. des Perbromids mit A. Nadeln aus Methanol, F. 82-83°. Gibt bei der Hydrolyse 5-Brom-1-oxubenzthiazol, F. 223—224°. — Phenylthioncarbamidsäuremethylester, C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>ONS, aus Phenylsenföl. F. 93°. 1-Methoxybenzthiazol, C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>ONS, Nadeln aus Methanol, F. 88—89°. 5-Brom-1-keto-2-methyl-1,2-dihydrobenzthiazol, aus 5-Brom-1-oxybenzthiazol mit (CH3)2. SO4 u. 25% ig. NaOH; beim Erhitzen mit (CH3)2SO4 allein oder in Ggw. von Acetonitril erfolgt keine Veränderung. F. 125—126°. — p-Chlorphenyllhiourethan, F. 98°. 5-Chlor-1-āthoxybenzthiazol, C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>ONCIS, Tafeln aus A., F. 60—61°. 5-Chlor-1-oxybenzthiazol, C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>ONCIS, Nadeln, F. 204°. 5-Chlor-1-keto-2-methyl-1,2-dihydrobenzthiazol, C8H6ONCIS, durch Methylieren des vorigen oder durch Erhitzen der Nitrosiminoverb. mit Xylol. Nadeln, F. 112º. 5-Chlor-1-nitrosimino-2-methyl-1,2-dihydrobenzthiazol, CaHaON3CIS, aus dem beim Methylieren von 5-Chlor-1-aminobenzthiazol entu. Behandeln mit NaNO<sub>2</sub> u. Eg. Explodiert bei 138—139°. — 5-Nitro-I-oxybenzthiazol, aus 1-Oxybenzthiazol u. HNO<sub>3</sub> (D. 1,5) unterhalb 8°. Fast farblose Krystalle aus A. + Athylacetat, F. 251°. 5-Nitro-I-keto-2-methyl-I,2-dihydrobenzthiazol, durch Methylierung des vorigen, durch Erhitzen der Nitrosiminoverb. oder aus 1-Keto-2-methyl-1,2-dihydrobenzthiazol u. rauchender HNO<sub>3</sub> bei 0—8°. Gelbe Nadeln aus A. + Äthylacetat, F. 162—163°. — Absorptionsspektren von 1-Oxy-5-methylbenzthiazol in Methanol, NaOH, KOH u. NaOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-Lsg., von 1-Keto-2,5-dimethyl-1,2-dihydrobenzthiazol in Methanol u. von 1-Methoxy-5-methylbenzthiazol u. NaOCH<sub>3</sub>; F. 45°) in Methanol vgl. Original. (J. chem. Soc. London 1935. 1755—61. Dez. Brighton, Technical College u. Aligarh [Indien], Muslim Univ.) OSTERTAG. Chiragh Hasan und Robert F. Hunter, Die Ungesättigtheit und tautomere Beweglichkeit heterocyclischer Verbindungen. VII. Selenazolderivate. (VI. vgl. vorste. Ref.) Wie theoret. vorausehen war, zeigen Selenazolderiv. mit dem System

I = II dasselbe Verh. wie ihre Thiazolanalogen. Es war nicht möglich, 1-Aminobenzselenazol (I = II, X = NH), das aus Phenylselenoharnstoff leicht erhaltlich ist, auf Beweglichkeit zu untersuchen, weil die Isolierung von asymm. Phenylacetylseleno-harnstoff nicht gelang. Methylierung von 1-Aminobenzselenazol liefert 1-Imino-2-methyl-1,2-dihydrobenzselenazol, vielleicht auch geringe Mengen 1-Methylaminobenzselenazol; dieses wurde aus symm. Phenylmethylselenoharnstoff synthetisiert. Einw. von Acetanhydrid liefert 1-Acetaminobenzselenazol, das ebenfalls aus symm. Phenylacetylselenoharnstoff dargestellt wurde. Die Ggw. einer Aminogruppe wurde ferner durch Darst, eines unbeständigen Diazoniumchlorids nachgewiesen, das beim Erhitzen mit HCl 1-Chlorbenzselenazol lieferte. - Durch Austausch von H gegen  $C_6H_5$  wird die Iminodihydroform stabilisiert; die Methylierung von 1-Anilinobenzselenazol ( $I\rightleftharpoons II$ ,  $X=N\cdot C_6H_5$ ) liefert ein Gemisch von III u. IV, worin III überwiegt. — 1-Oxybenzselenazol ( $I \rightleftharpoons II$ , X = 0), entsteht aus o-Aminoselenophenol u. COCl, u. bei der Hydrolyse von 1-Chlorbenzselenazol u. wird am besten durch Red. von Bis-o-urethanophenyldiselenid mit Sn u. HCl dargestellt. Es liefert beim Methylieren in alkal. Lsg. 1-Keto-2-methyl-1,2-dihydrobenzselenazol, dessen Konst. durch Synthese aus dem 1-Iminoderiv. festgestellt wurde. — 1-Mercaptobenzselenazol ( $I\rightleftharpoons II$ , X=S), erhalten durch Einw. von CSCl, oder CS, auf o-Aminoselenophenol oder aus 1-Chlorbenzselenazol u. NaHS, liefert bei der Methylierung ein öliges Prod., in dem wahrscheinlich das erwartete S-Methylderiv. vorliegt; es ist von dem aus Ketomethyldihydroselenazol u. PoSs erhaltenen N-Methylderiv. verschieden. - Bei Verss. zur Darst. von 1-Brom-β-naphthylthioharnstoff aus 1-Brom-β-naphthylaminhydrothorid u. KCNS wurde ein völlig anderer Rk.-Verlauf beobachtet, der zur Bldg. von 1-Amino- $\alpha$ -naphthothiazol führte. In ähnlicher Weise entsteht 1-Amino- $\alpha$ -naphthoselenazol ( $V \rightleftharpoons VI$ ) aus Bromnaphthylamin u. KCNSe. Da es nicht möglich war, Selenharnstoffe aus Arylaminsalzen u. KCNSe darzustellen, verläuft die Rk. wahrscheinlich unter intermediarer Bldg. von VII. 1-Anilino-α-naphthoselenazol entsteht aus symm. Phenyl-β-naphthylselenharnstoff durch Einw. von Br.

Versuche. Phenyliminocarbonylchlorid, aus Phenylsenfölu. Cl., in CCl., Kp. 205 bis 206°. Phenylselenocarbimid, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·N: CSe, aus Phenyliminocarbonylchlorid u. Na-Selenid in A. Das Prod. enthalt Phenyliminocarbonylchlorid, das bei der Kondensation mit Aminen nicht stört; bei der Dest. (Kp.<sub>6-8</sub> 120—130°) erfolgt beträchtliche Zers. Beim Aufbewahren setzen sich braune Nadeln u. farblose Krystalle ab; indessen zeigen frisch dargestellte Praparate dasselbe Verh. wie die von den Krystallen befreiten. Phenylselenoharnstoff, aus C. H. N.: CSe u. NH. (D. 0,880). Nadeln aus Bzl., F. 182°; die Schmelze ist schwarz u. wird bei 216-2180 gelb. Wird beim Aufbewahren am Licht erst rotlich, dann grau. 1-Aminobenzselenazol, C.H. N₂Se (I ≠ II, X = NH), aus Phenylselenoharnstoff u. Br in CCl<sub>4</sub> + Chlf.; man behandelt das Rk. Prod. mit gesatt. SO. Nadeln aus Bzl. + Lg., F. 142°. I-Imino-2-methyl-1,2-dihydrobenzselenazol, SO<sub>2</sub>. Nadeln aus Bzl. + Lg., F. 142°. 1-1mrno-z-memyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-umyı-1,z-ubei 142—143°. — Symm. Phenylmethylselenoharnstoff,  $C_8H_{10}N_2Se$ , durch Zufügen von 33°/oig. wss. Methylaminlsg. zu  $C_8H_5$ ·N: CSe in Bzl. Prismen, F. 111°, wird beim Aufbewahren erst rötlich, dann grau. I-Methylaminobenzselenazol,  $C_8H_8N_2Se$ , aus dem vorigen u. Br in  $CCl_4$  + Chlf. nach Behandlung des Prod. mit  $SO_2$ . Nadeln aus Bzl., F. 140°. — 1-Acetaminobenzselenazol, C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>ON<sub>2</sub>Se, aus 1-Aminobenzselenazol u. Acetanhydrid (neben einer unbekannten Verb., Nadeln, F. 130°) oder aus symm. Acetylphenylselenoharnstoff u. Br in Chlf. + CCl<sub>4</sub> (nach Einw. von SO<sub>2</sub>). Nadeln u. Würfel, F. 190°. Symm. Acetylphenylselenoharnstoff,  $C_0H_{10}ON_2Se$ , aus Phenylselenoharnstoff u. Acetanhydrid bei 80°. Hellbraune Tafeln aus Athylacetat, F. 195°. — Symm. Diphenylselenoharnstoff, aus C6H5.N: CSe u. Anilin in Bzl., Tafeln aus A., F. 192 bis 1940; die schwarze Schmelze wird bei 216-2180 gelb. 1-Anilinobenzselenazol,  $C_{13}H_{10}N_2Se$  ( $I \rightleftharpoons II$ ,  $X = NC_6H_5$ ), aus dem vorigen u. Br in Chlf. + CCl<sub>4</sub> nach Einw. von SO<sub>2</sub>. Nadeln aus A., F. 170°. Pikrat,  $C_{13}H_{10}N_2Se + C_6H_3O_7N_3$ , gelbe Nadeln, F. 245°. 1-Phenylimino-2-methyl-1,2-dihydrobenzzelenzol, entsteht als Hauptprod. beim Methylieren des vorigen mit (CH<sub>3</sub>), SO<sub>4</sub> in sd. Methanol u. nachfolgendem Kochen mit NaOH. Pikrat, F. 172º. I-Methylanilinobenzselenazol, als Nebenprod. beim Methylieren von Anilinobenzthiazol; Synthese aus 1-Mercaptoselenazol u. Methylanilin bei 170—180°. Pikrat,  $C_{14}H_{12}N_2Se+C_6H_3O_7N_3$ , gelbe Nadeln aus Bzl., F. 200°. — Bis-o-nitrophenyldiselenid, durch Behandeln einer alkoh. Lsg. von o-Nitrophenylselenocyanat mit Na-Stücken. Braune Nadeln aus Bzl., F. 209°. Bis-o-aminophenyl-nitrophenyl-nitrophenyl-nitrophenyl-nitrophenyl-nitrophenyl-nitrophenyl-nitrophenyl-nitrophenyl-nitrophenyl-nitrophenyl-nitrophenyl-nitrophenyl-nitrophenyl-nitrophenyl-nitrophenyl-nitrophenyl-nitrophenyl-nitrophenyl-nitrophenyl-nitrophenyl-nitrophenyl-nitrophenyl-nitrophenyl-nitrophenyl-nitrophenyl-nitrophenyl-nitrophenyl-nitrophenyl-nitrophenyl-nitrophenyl-nitrophenyl-nitrophenyl-nitrophenyl-nitrophenyl-nitrophenyl-nitrophenyl-nitrophenyl-nitrophenyl-nitrophenyl-nitrophenyl-nitrophenyl-nitrophenyl-nitrophenyl-nitrophenyl-nitrophenyl-nitrophenyl-nitrophenyl-nitrophenyl-nitrophenyl-nitrophenyl-nitrophenyl-nitrophenyl-nitrophenyl-nitrophenyl-nitrophenyl-nitrophenyl-nitrophenyl-nitrophenyl-nitrophenyl-nitrophenyl-nitrophenyl-nitrophenyl-nitrophenyl-nitrophenyl-nitrophenyl-nitrophenyl-nitrophenyl-nitrophenyl-nitrophenyl-nitrophenyl-nitrophenyl-nitrophenyl-nitrophenyl-nitrophenyl-nitrophenyl-nitrophenyl-nitrophenyl-nitrophenyl-nitrophenyl-nitrophenyl-nitrophenyl-nitrophenyl-nitrophenyl-nitrophenyl-nitrophenyl-nitrophenyl-nitrophenyl-nitrophenyl-nitrophenyl-nitrophenyl-nitrophenyl-nitrophenyl-nitrophenyl-nitrophenyl-nitrophenyl-nitrophenyl-nitrophenyl-nitrophenyl-nitrophenyl-nitrophenyl-nitrophenyl-nitrophenyl-nitrophenyl-nitrophenyl-nitrophenyl-nitrophenyl-nitrophenyl-nitrophenyl-nitrophenyl-nitrophenyl-nitrophenyl-nitrophenyl-nitrophenyl-nitrophenyl-nitrophenyl-nitrophenyl-nitrophenyl-nitrophenyl-nitrophenyl-nitrophenyl-nitrophenyl-nitrophenyl-nitrophenyl-nitrophenyl-nitrophenyl-nitrophenyl-nitrophenyl-nitrophenyl-nitrophenyl-nitrophenyl-nitrophenyl-nitrophenyl-nitrophenyl-nitrophenyl-nitrophenyl-nitrophenyl-nitrophenyl-nitrophenyl-nitrophenyl-nitrophenyl-nitrophenyl-nitrophenyl-nitrophenyl-nitrophenyl-nitrophenyl-nitrophenyl-nitrophenyl-nitrophenyl-nitrophediselenid, aus der Nitroverb. durch Kochen mit NaHS in sd. A. u. Behandeln des Rk.-Prod. mit H2O2 in W. Braune Tafeln aus A., F. 80°. Bis-o-carbathoxyaminophenyl-Mischenid,  $C_{18}H_{20}O_4N_2Se_2$ , aus der Aminoverb. u.  $ClCO_2C_2H_5$  auf dem Wasserbad. Braune Nadeln aus A., F. 110°. *I-Oxybenzselenazol*,  $C_7H_5ONSe$  ( $I \rightleftharpoons II$ , X = O), aus dem vorigen durch Einw. von Sn u. sd. konz. HCl, durch Red. von Bis-o-aminophenyldiselenid mit Zn-Staub u. wss.-alkoh. HCl u. Behandeln des entstandenen gelben Zn-o-Aminoselenophenolats mit COCl<sub>2</sub> in sd. Toluol oder durch Kochen von 1-Chlorbenzselenazol mit A. Nadeln aus A., F. 140°. 1-Chlorbenzselenazol, durch Diazotieren von 1-Aminobenzselenazol mit NaNO2 u. HCl u. Kochen der mit konz. HCl versetzten Diazolsg. Rotliches Öl. — 1-Keto-2-methyl-1,2-dihydrobenzselenazol, C, H, ONSe, durch Methylieren von 1-Oxybenzselenazol mit (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in sd. Methanol oder durch Erhitzen von 1-Nitrosimino-2-methyl-1,2-dihydrobenzselenazol mit Xylol. Tafeln aus Bzl., F. 60°. — 1-Mercaptobenzselenazol, C.H. NSSe, durch Einleiten von H.S in ein Gemisch von Bis-o-nitrophenyldiselenid, NaSH, wss. NaOH u. CS<sub>2</sub> u. nachfolgendes Erhitzen, durch Einw. von CSCl2 auf Zn-o-Aminoselenophenolat in Chlf. u. W. sowie aus 1-Chlorbenzselenazol u. NaSH in sd. A. Nadeln aus A., F. 159°. Gibt mit (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in sd. Methanol *I-Methylmercaptobenzselenazol*,  $C_8H_7NSSe$ , gelbliches Öl; HgCl<sub>2</sub>-Verb., gelbe Nadeln aus Bzl., F. 208° (Zers.). — *1-Thion-2-methyl-1,2-dihydrobenzselenazol*,  $C_8H_7NSSe$ , aus 1-Keto-2-methyl-1,2-dihydrobenzselenazol u. P2S5 bei 130-140°. Krystalle aus

Methanol, F. 80°. — *I-Amino-α-narphthoselenazol*,  $C_{11}H_8N_2Se$ , aus 1-Brom-β-narphthylaminhydrochlorid u. KCNSe in wss. A.; man bewahrt 12 Stdn. auf u. dampft dann auf dem Wasserbad ein. Tafeln aus A., F. 252°. Wird allmählich rötlich, gibt beim Diazotieren u. Kuppeln mit α-Naphthol einen roten Azofarbstoff. *Acetylderival*,  $C_{13}H_{10}ON_2Se$ , Tafeln aus A., F. 250°. *Bis-2-amino-α-naphthyldiselenid*,  $C_{20}H_{18}N_2Se_2$ , durch Schmelzen von 1-Amino-α-naphthoselenazol mit NaOH u. Oxydation mit Luft. Braune Tafeln, erweicht bei 80°, zers. sich bei 120°. *Symm. Phenyl-β-naphthylselenoharnstoff*,  $C_{17}H_{14}N_2Se$ , aus β-Naphthylamin u.  $C_6H_5\cdot N$ : CSe in Bzl. F. 174°. Gibt bei Einw. von Br in  $CCl_4$  + Chlf. u. Behandlung des Prod. mit  $SO_2$  1-Anilino-α-naphthoselenazol,  $C_{17}H_{12}N_2Se$ , Nadeln aus Athylacetat, F. 210°. 1-Mercapto-α-naphthoselenazol,  $C_{11}H_7NSSe$ , durch Erhitzen von Bis-2-amino-α-naphthyldiselenid, NaSH, wss. NaOH u.  $CS_2$  im  $H_2S$ -Strom. Gelbe Nadeln aus A., F. 228°. (J. chem. Soc. London 1935. 1762—66. Dez. Aligarh [Indien], Muslim Univ.)

M. I. Uschakow, S. S. Lifschitz und N. W. Shdanowa, Reduktion des Pyridins zu Piperidin in Gegenwart von Nickel. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 5 (68). 993—95. 1935. Moskau. — C. 1935. II. 516.)

BERSIN.

Edward Zrike und H. C. Lindwall, Chinolonsäuren aus Oxindolderivaten. Phenylessigsaureathylester kondensiert sich in absol. A. mit Isatin in Ggw. von Diathylamin zu I, das beim Erwarmen mit konz. HCl in II übergeht. Malonitril kondensiert sich mit Isatin zu 3-[Dicyano-methylenox]-indol (III) (vgl. WALTER, Ber. dtsch. chem. Ges. 35 [1902]. 1321), dessen Red. IV ergibt. IV liefert mit h. Losungsmm. eine rote Substanz, die nicht weiter untersucht wurde; bei Hydrolyse mit Alkali oder Saure bildet es V (vgl. Aeschlimann, J. chem. Soc. London 128 [1926]. 2902). In Analogie hierzu war zu erwarten, daß Hydrolyse von III zu einer entsprechenden einbas. Saure führen würde. Es entstand jedoch eine Verb. VI, augenscheinlich eine zweibas. Säure (2-Chinolin-3,4-disäure?), denn sie bildet ein Disilbersalz u. einen Diathylester, ihre Konst. muß aber noch auf anderem Wege erhärtet werden. VI ergibt bei Red. mit Zn Essigsaure auf dem Dampfbad bzw. mit Na-Amalgam bei tieferen Tempp. V (u. CO<sub>2</sub>). Bei Kondensation von Cyanacetamid mit Isatin entsteht VII, das bei Saurehydrolyse ebenfalls VI ergibt. Auch der Tetraathylester vom 3,3-Bis-[dicarboxymethyl]-oxindol (VIII) (vgl. LINDWALL u. HILL, C. 1935. II. 367), der in Ggw. von Mineralsaure außerordentlich beständig ist, geht unter der Einw. von überschüssigem h. Alkali in VI über. Bei Behandlung mit weniger Alkali oder bei kürzerer Erhitzungszeit bildet sich ein rotes Zwischenprod. (es wurde nicht weiter untersucht), das bei weiterer Alkalicinw. auch VI ergibt. Alle VI-Verbb. erwiesen sich als ident.

OH CoHe CONH, CO CN CONH, CO CN NH

Versuche. 3-Oxy-3-[phenyl-carbāthoxy-methyl]-oxindol (I). Aus Bzl.-Lg. Nadeln, F. 154—156°. Ausbeute  $71^\circ/_\circ$ . — 3-Phenyl-2-chinolon-4-carbonsāure (II),  $C_{16}H_{11}O_3N$ . Aus Eg. Krystalle, F. 295°. Ausbeute  $90^\circ/_\circ$ . — 3-[Dicyano-methyl]-oxindol (IV). Darst. aus "Isatomalonitril" (III), vgl. oben. Aus wenig Aceton lange Nadeln, die bei etwa 160° dunkel werden u. bei 183—185° schm. Ausbeute  $80^\circ/_\circ$ . — 1.2,3,4-Tetrahydro-2-chinolon-4-carbonsāure (V).  $C_{10}H_9O_3N$ . Aus A. Nadeln, F. 217—218°. — 3-[Cyan-formamido-methylen]-oxindol (VII). Aus A. rote Krystalle, F. 248—250°. — 3-[Cyan-formamido-methylen]-oxindol (VII). Aus W. kurze weiße Nadeln, F. über 340°;  $C_{11}H_7O_5N$ . Darst. aus III, VII oder VIII. Aus W. kurze weiße Nadeln, F. über 340°;  $C_{11}H_5O_5NAg_2$ : Diāthylester,  $C_{15}H_{15}O_5N$ , gelbliche, flache Nadeln, F. 150—151°. (J. Amer. chem. Soc. 58. 49—50. Jan. 1936. New York, N. Y., Nichols Lab. of Univ.)

O. Lutz und A. Krauklis, Über die Synthese der Bernsteinsaureisschinoliniumbetaine. Chinolin, Acridin u. andere tertiare heterocycl. Basen reagieren nicht wie

Pyridin mit opt.-akt. u. rac. Halogenbernsteinsauren (vgl. Ber. dtsch. chem. Ges. 43 [1910]. 2637) unter Bldg. von Betainen, die auch von den maleinsauren Salzen aus erhalten werden können (vgl. PFEIFFER, Ber. dtsch. chem. Ges. 47 [1914] 1592), während Isochinolin nach beiden Methoden II liefert. Versuch e. Saures maleinsaures Isochinolin, C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N, aus äquimolekularen Mengen der Komponenten in A.; F. 103°.

 $d^{20}_4=1,442.$  — Bernsteinsäureisochinolinium Betain,  $C_{13}H_{11}O_4N+H_2O$  (II), a) durch Erhitzen von vorigem bis zum F.; aus W. Nadeln, F.  $149-150^\circ$ ;  $d^{20}_4=1,396$ ; b) aus Maleinsäure u. Isochinolin in Methanol oder W.; Nd. aus W. Nadeln. Wasserfreies Betain bei  $100^\circ$  im Vakuum; schwach rosa, F.  $151-152^\circ$ . — Die aus Isochinolin u. Fumarsäure bzw. l-Brombernsteinsäure erhaltenen Verbb. besitzen die gleichen Konstanten. (Ber. dtsch. chem. Ges. 69. 419-22. 5/2. 1936. Univ. Riga, Chem. Laborat. für Medizin.)

R. K. Summerbell und L. N. Bauer, Studien in der Dioxanreihe. II. Arylsubstituierte Dioxane; Synthese von p-Dioxen. (I. vgl. Christ u. Summerbell, C. 1934. I. 392.) Entgegen der Erwartung entsteht bei der Umsetzung von 2,3-Dichlor-1,4-dioxan mit C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>MgBr nur ein ster. einheitliches 2,3-Diphenyl-1,4-dioxan (I); die Methode

wurde auf die Gewinnung anderer diarylierter Dioxane ausgedehnt. Mit C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CH<sub>2</sub>MgBr erhält man nur eine geringe Ausbeute an den entsprechenden 2,3-Dibenzylverb., während die Umsetzung mit C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>MgBr hauptsächlich p-Di-

oxen (II) liefert nach der Gleichung:

 $C_4H_6O_2Cl_2 + 2 C_2H_6$ -MgBr  $\rightarrow C_4H_6O_2 + \text{MgBr}_2 + \text{MgCl}_2 + C_2H_6 + C_2H_4$ ; 2,3-Diāthyl-1,4-dioxan entsteht nur in untergeordnetem Maß, es wurde noch nicht gereinigt u. näher untersucht. Entsprechendes gilt für die Rk. von Dichlordioxan mit Methyl- u. Butyl-MgBr. II gibt mit Cl<sub>2</sub> bzw. Br<sub>2</sub> 2,3-Dichlor(dibrom)-1,4-dioxan, mit HC! Monochlordioxan, das mit  $C_6H_5$ MgBr in Ä. Monophenyldioxan liefert. Eine

rationelle Namengebung für die Körperklasse wird vorgeschlagen.

Versuche. 2,3-Dichlor-1,4-dioxan, F. 28—30°. — 2,3-Diphenyl-1,4-dioxan (I), F. 49—50°. Entsprechende Di-o-tolylverb., C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>, F. 105,7—106,2° (korr.); Di-n-tolylverb., F. 84,2° (korr.), Pikrat, F. 91—92°; Di-p-tolylverb., F. 56—57,2° (korr.), Pikrat, F. 96,5°; Di-p-chlorphenylverb., C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, F. 152—153° (korr.); Di-p-anisylverb., C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>, F. 79—80,2° (korr.), Pikrat, F. 107—108°; Di-α-naphthylverb., C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>, Kp.<sub>3-4</sub> 255—258° (unkorr.), Pikrat, F. 166—167°; Di-α-naphthylverb., C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>, Kp.<sub>3-4</sub> 256—258° (unkorr.), Pikrat, F. 166—167°; Dixenylverb., C<sub>28</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>, F. 144,5 bis 146° (korr.); Dibenzylverb., C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>, F. 62,2° (korr.). — p-Dioxen, C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>, entsteht aus 2,3-Dichlordioxan u. Methyl·, Athyl· oder Butylmagnesiumbromid in A. Kp.<sub>749,8</sub> 94,2°; D.<sup>20</sup>, 1,083; n<sub>D</sub><sup>22,5</sup> = 1,4375; n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,4362. Bei der Darst. mit C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>MgBr entsteht daneben eine Fl. vom Kp.<sub>748</sub> 164—175° (unreines 2,3-Diāthyl-1,4-dioxan), mit C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>MgBr eine Fl. vom Kp.<sub>16-17</sub> 120—122° (2,3-Dibutyl-1,4-dioxan?) u. eine Fl. vom Kp.<sub>747</sub> 122,5—125°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,3985 (n-Octan?). p-Dioxen gibt in CCl<sub>4</sub>-Lsg. bei 0° unter W.-Ausschluß mit Cl<sub>2</sub> 2,3-Dichlor-1,4-dioxan, mit Br<sub>2</sub> 2,3-Dibrom-1,4-dioxan, C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, Krystalle (aus A.). F. 69—70°. Zers. sich allmählich, liefert mit C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>MgBr in A. Diphenyldioxan, F. 49°. Ozonisierung von p-Dioxen führt zu Ameisensäure (p-Bromphenacylester, F. 140°) u. Āthylenglykol (Dibenzoat, F. 70°). p-Dioxen addiert bei 0° HCl unter Bldg. von Monochlordioxan, C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>Cl, das wegen seiner Zersetzlichkeit schwer zu reinigen ist. Kp.<sub>14</sub> 62—63°; D.<sup>20</sup><sub>20</sub> 1,276. Bei Ggw. von BiCl<sub>3</sub> entsteht nicht Monochlordioxan, sondern anscheinend ein hochsd. Polymeres des p-Dioxens. — Monophenyl-p-dioxan, C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>, aus Monochlordioxan u. C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>MgBr in A. Krystalle (aus A. oder PAe.), F. 46°. Gibt mit KMnO<sub>4</sub> Benzoesaure. (J. Amer. chem. Soc. 57. 2364—68. Dez. 1935. Evanston, Illinois, Chem. Univ. Lab.) H. MAYER.
William T. Caldwell und William

William T. Caldwell und William M. Ziegler, Eine Synthese des 4-Athyl-6-aminopyrimidins. Propionylessigsaureester kondensiert sich mit Pseudoathylthioharnstoffhydrobromid in a b s ol. m e t h y l a l k o h. (statt wss.!) KOH-Lsg. in 80°/5jg. Ausbeute zu 2-Athylmercapto-4-athyl-6-oxypyrimidin (F. 89°), dessen Hydrolyse in 86,5°/6jg. Ausbeute 4-Athyluracil, C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> vom F. 204—205° ergibt. Dicses geht bei Rk. mit POCl<sub>3</sub> am Rückfluß in 2,6°-Dichlor-4-athylpyrimidin, C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Kp., 103 bis 107° über, das nach Behandlung mit HJ u. rotem P am Rückfluß 4-Athyl-6-oxypyrimidinhydrojodid, C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>ON<sub>2</sub>·HJ, bildet, gelbe Krystalle, die bei 160° zu sintern beginnen u. bei 170,5—171,5° schm. Wird dieses wiederum mit POCl<sub>3</sub> wie oben umgesetzt, so entsteht, auf Eis gebracht, eine dunkle teerige M., die jedoch durch Behandlung mit k. gesätt. SO<sub>2</sub>·Lsg. in eine gelbe Lsg. überführt werden kann; aus ihr wird 4-Athyl-6-chlorpyrimidin gewonnen, C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub>Cl, Kp. 193°. Wird dieses mit gesätt. absol. alkoh. NH<sub>3</sub> 4 Stdn. lang im Autoklaven auf 150° erhitzt, so werden nach Anfarbeitung des Rk.-Prod. weiße, nadelähnliche Krystalle des Trihydrats vom 4-Äthyl-6-aminopyrimidin, C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>·3 H<sub>2</sub>O, F. 47,5—48°, erhalten. Die Verb. riecht pyridinahnlich, eine wss. Lsg. reagiert lackmusalkal. Die wasserfreie Substanz hat den F. 87,5

bis 88°. Pikrat, gelbe Krystalle, F. 204—205°. Hydrochlorid, F. 198—199°; Aurichlorid, C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>N<sub>3</sub>·HAuCl<sub>4</sub>, gelbe, lange Nadeln, F. 150—151°. (J. Amer. chem. Soc. **58**. 78—79. Jan. 1936. Philadelphia, Penna, College of Liberal Arts and Sciences of Temple Univ.)

PANGRITZ.

W. T. Forsee jr. und C. B. Pollard, Derivate des Piperazins. VIII. Kondensation mit Aldehyden. (VII. vgl. ADELSON, MAC DOWELL u. POLLARD, C. 1936. I. 74.) Die Kondensation von Piperazin mit Formaldehyd, Acetaldehyd, Butyraldehyd, Benzaldehyd, Salicyl-, p-Tolyl- u. o-Chlorbenzaldehyd ergab außer im Fall des Acetu. Butyraldehyds, welche Verbb. unaufgeklärter Struktur liefern, Verbb. des nebenste.

Typus, die in allen Lösungsmm. unl. u. in der Region des F. unstabil sind. Über den Polymerisationsgrad ist nichts bekannt. Bei Anwendung von N-Phenylpiperazin entstehen unter Vermeidung der Polymerisation die entsprechenden krystallisierten N-Bis-(N'-phenylpiperazyl)-alkyl(aryl)-methane (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·NC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>N)<sub>2</sub>CH·R. — Methylenpiperazin, (—NC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>N·CH<sub>2</sub>—)<sub>n</sub>, auch erhalten aus Piperazin u. CH<sub>2</sub>J<sub>2</sub>. F. oberhalb 300°. — Benzalpiperazin, [—NC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>N·CH(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·OH)—]<sub>n</sub>, analog erhalten; F. 265—270° (Zers.); o-Oxybenzalverb., [—NC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>N·CH(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·OH)—]<sub>n</sub>, F. 210° (Zers.); p-Methylbenzalverb., [—NC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>N·CH(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CH)—]<sub>n</sub>, F. 240° (Zers.); p-Methoxybenzalverb., [—N·C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>N·CH(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CH)—]<sub>n</sub>, F. 290° (Zers.); p-Methoxybenzalverb., [—N·C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>N·CH(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·OCH<sub>9</sub>—]<sub>n</sub>, F. 290° (Zers.). — N-Bis-(N'-phenylpiperazyl)-methan, (C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>·NC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>N—)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, erhalten aus N-Phenylpiperazin u. CH<sub>2</sub>O oder CH<sub>2</sub>J<sub>2</sub>, F. 123—124°. — Entsprechende Acetaldehydverb., (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·NC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>N—)<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)

azyl)-methan, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·NC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>N—)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, erhalten aus N-Phenylpiperazin u. CH<sub>2</sub>O oder CH<sub>2</sub>J<sub>2</sub>, F. 123—124°. — Entsprechende Acetaldehydverb., (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·NC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>N—)<sub>2</sub>·CH(CH<sub>3</sub>), F. 121—123°; Benzaldehydverb., (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·NC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>N—)<sub>2</sub>·CH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·NC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>N—)<sub>2</sub>·CH(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CH<sub>3</sub>), F. 125—126°; p-Tolyl-aldehydverb., (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·NC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>N—)<sub>2</sub>·CH(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·OCH<sub>3</sub>), F. 135—136°. Sāmtliche Kondensationsprodd. werden durch Säuren leicht zers. (J. Amer. chem. Soc. 57. 2363—64. Dez. 1935. Gainesville, Florida, Organ. Chem. Lab.) H. MAYER.

D. J. Bell, Eine bewährte Darstellungsmethode für Diacetonglucose. 100 g α-Glucose werden mit 2 l Aceton, denen 80 ccm konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zugesetzt sind, 4—5 Stdn. geschüttelt. Es wird mit wasserfreiem Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> neutralisiert, filtriert u. das Filtrat zur Trockne eingedampft. Die Lsg. des Rückstands in k. W. wird 3-mal mit Bzl. extrahiert, die Auszüge werden 2-mal mit wenig W. gewaschen. Die vereinigten was Lsgg. werden

Auszüge werden 2-mal mit wenig W. gewaschen. Die vereinigten wss. Lsgg. werden mit Norit geschüttelt, filtriert u. 6-mal mit Chlf. (1/5 Vol.) ausgezogen. Die Chlf.-Auszüge ergeben nach Trocknen über entwässertem Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. Eindampfen im Vakuum 102—106 g Diacetonglucose. Aus der wss. Schicht erhält man ca. 20 g Monoacetonglucose. (J. chem. Soc. London 1935. 1874—75. Dez. Aberdeen, Univ., Marischal College.)

S. Lee und I. Sakurada, Dielektrische Untersuchungen über Cellulosederivate in organischen Flüssigkeiten. V.—VII. (IV. vgl. C. 1936. I. 1425.) DE-Messungen an Bzl.-Lsgg. von Athyl- u. Benzylcellulose bei verschiedenen Tempp. Die Molekularpolarisation von Athylcellulose ist stark konzentrationsabhängig. Athylcellulose scheint sich zu dipollosen Komplexen zu assoziieren, wobei das Massenwirkungsgesetz gültig ist. Das Dipolmoment (berechnet auf das C<sub>6</sub>-Grundmolekül) ist stark temperaturabhängig, wahrscheinlich infolge zunehmender Drehbarkeit der Dipolgruppen mit steigender Temp. Die Größe des Dipolmoments eines langen, starren Moleküls wird theoret. abgeleitet. Es ist möglich, daß das bei einer bestimmten Wellenlänge ermittelte Dipolmoment in bezug auf das C<sub>6</sub>-Grundmolekül mit steigendem Mol.-Gew. ein Maximum durchläuft. Äthylcellulose besitzt gegenüber Benzyl- u. Triacetylcellulose die beste Löslichkeit u. das größte Dipolmoment. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 38. 389 B. 1935. [Nach dtsch. Ausz. ref.])

S. Oguri und T. Yoshida, Hygroskopische Feuchtigkeit von Cellulose. XIII. Indirekte Bestimmung der Adsorptionswärme von Wasserdampf an Cellulose. (XII. vgl. C. 1935. I. 175.) An Stelle der bei den früheren Unterss. verwendeten Quarzfadenwage von Mc Bain u. Baker wurde diesmal eine gewöhnliche analyt. Waage benutzt, an der an einem Platindraht Standard(-baumwoll-)cellulose (Verf. der Amerikan. Chem. Ges.) in einem darunter stehenden Thermostaten hing. Zur Erzielung bestimmter W.-Dampfdrucke wurde H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> verschiedener Konz. benutzt. Die Einstellung des Adsorptionsgleichgewichts dauerte ~ 30 Stdn. Bei über 40% relativer Feuchtigkeit mußte die Adsorption des Platins u. des Glases berücksichtigt werden. Übereinstimmend mit den früheren Verss. wurde gefunden, daß die W.-Dampfadsorption bei konstanter relativer Feuchtigkeit nahezu unabhängig von der Temp. ist (Meßbereich

15—25°). Aus den Gleichgewichtsdrucken wurde nach der Gleichung von CLAUSIUS-CLAPEYRON die Adsorptionswarme berechnet u. wie früher mit der Quarzfadenwaage zu  $\sim 10~000$  cal/Mol. gefunden. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 38. 434 B—36 B. 1935. [Nach engl. Ausz. ref.])

Sutezo Oguri, Untersuchungen über photochemische Cellulosereaktionen. III. Bestimmung der spektralen Energieverteilung des Lichtes einer Quecksilber-Quarzlampe. (II. vgl. C. 1935. I. 1552.) Ausführung der Messungen mittels Spektrometer u. Thermosaule mit Galvanometer. Tabellar. u. graph. Darst. der Ergebnisse. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 38. 392 B—93 B. 1935. [Nach engl. Ausz. ref.]) Neumann. G. Saito, Über die Alterung der Alkalicellulose. (Vgl. C. 1936. I. 232.) Gereinigte

Baumwollwatte wurde 2 Stdn. bei 20° in 18°/0ig. NaOH getaucht, bis zum 3-fachen des ursprünglichen Gewichts abgepreßt, zerfasert (bei 17-22) u. 3 Stdn. nach Tauchbeginn in einem Thermostaten einem Gasstrom (Luft, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>) 1 Stde. ausgesetzt. Die Alterung dauerte 3 Stdn. bis 6 Tage bei 0, 10 u. 25°. Die Proben wurden mit W., verd. Eg., wieder mit W. gewaschen u. an der Luft getrocknet. Zur Viscositätsbest. wurde die Cellulose im Viscosimeter unter einem indifferenten Gase in SCHWEIZERS Reagens gel. Ausführung der Messungen mit einem Capillarviscosimeter bei 25° u. Cellulosekonzz. von 0,5, 0,25 u. 0,1%. Berechnung der relativen Viscosität nach Anbringung der HAGENBACH-COUETTEschen Korrektur. Graph. Darst. der reduzierten Viscosität in Abhängigkeit von der Konz. u. Best. des Limeswertes ( $\lim c \to 0 \eta \operatorname{sp}/c$ ) durch Extrapolation. Die Probe, deren NaOH durch CO2 in NaHCO3 verwandelt worden war, zeigte fast keinen Abbau während der Alterung. Bei der Alterung in Na-Atmosphäre erfolgte eine geringe Viscositätsabnahme durch an der Alkalicellulose adsorbierte u. bei der Probeentnahme eindringende Luft. Die Viscositätsunterschiede bei verschiedenen Konzz. sind um so größer, je geringer der Abbau während der Alterung war. Die Viscositätsverminderung wächst mit steigender Temp., besonders am Anfang der Alterung. Aus den Verss. folgert Vf., daß die Oxydation bei der Alterung nicht nur eine Micellaroberflächenrk. ist, sondern daß alle Celluloseketten gleichmäßig u. annähernd in der Mitte gespalten werden. Die Strukturviscositüt wird dadurch erklart, daß die Wechselwrkg. der Teilchen mit wachsender Strömungsgeschwindigkeit infolge zunehmender Orientierung kleiner wird. Die Best. des Depolymerisationsgrades der Cellulose aus den Eigg. ihrer Lsgg. ist unmöglich, wenn der Lsg. Zustand unbekannt ist, denn die Voraussetzungen für EINSTEINS Viscositätsformel sind hier nicht erfüllt: die Celluloseteilchen sind unstarr u. langgestreckt, auch in verd. Legg. findet Wechselwrkg. untereinander (Zweier-, in höheren Konzz. auch Dreierstöße) u. mit den Lösungsmittelmolekülen (Solvatation) statt. Daß der Dispersitätsgrad die Hohe der Viscosität bedingt, wird durch diese Wechselwrkg, erklärt. Die Teilchengröße wird aus physikal. Daten (osmot. Druck, Gefrierpunktserniedrigung, Viscosität, Diffusion) zu hoch gefunden. Derartige Rechnungen mussen mit den Limeswerten der Konz.  $(c \rightarrow 0)$  durchgeführt werden. (Mh. Chem. 67. 141—58. Jan. 1936. Wien, I. Chem. Univ.-Lab.) NEUMANN.

S. Leé und I. Sakurada, Viscosimetrische Untersuchung der Benzollösungen von Athyl- und Benzylcellulose. Aus Viscositätsdaten wurde nach der aus der FIKENTSCHER-MARKschen Gleichung abgeleiteten Viscositätsformel:  $c/\eta_{sp} = (100/a \cdot \varphi) - (1/a) \cdot c$  der Form- u. Ladungsfaktor a u. das spezif. Vol.  $\varphi$  graph. ermittelt. Athylcellulose, die in Bzl.-Lsg. dielektr. gemessen starkes Assoziationsvermögen zeigt, gehorcht dieser Formel ebenso wie Benzylcellulose, die nicht assoziiert. Mit der Temp. nimmt nur bei Athylcellulose der a-Wert zu. Der  $\varphi$ -Wert nimmt bei Athyl- u. Benzylcellulose sowie bei Triacetylcellulose in Chlf. mit steigender Temp. ab, am stärksten bei Äthylcellulose. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 38. 436 B—38 B. 1935. [Nach dtsch. Ausz. ref.]) NEUM.

T. Tomonari, Uber die Auflösung von Nitrocellulose. I.—III. Inhaltlich ident. mit der C. 1935. II. 3917 referierten Arbeit. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 38. 517 B—28 B. 1935.)

NEUMANN.

H. Muraour, Uber den Ursprung des Stickstoffoxyduls und der Blausäure bei gewissen Arten der Zersetzung von Nitrocellulose. (Vgl. Vandoni, C. 1936. I. 342; Pfylu. Rasenack, C. 1909. II. 763.) Vf. nimmt an, daß bei der Zers. von Nitrocellulose das (bisher noch nicht isolierte) Nitroxyl HNO als Zwischenprod. auftritt u. je nach der Temp. in verschiedener Weise weiterreagiert: 1. bei niedriger Temp. ( $\sim 110^{\circ}$ ) Zerfall des HNO unter Bldg. von  $N_2O$ ; 2. bei höherer Temp. (z. B. bei der Verbrennung in geschlossenen Raumen) Red. des HNO durch  $\mathrm{CH_4}$  (das bei der Zers. von Nitrocellulose in kleiner Menge entsteht) oder Alkylradikale aus dem Celluloserest zu Blausäure. Vf.

vermutet, daß die in Schießbaumwolle stets vorhandenen mineral. Verunreinigungen die Zwischenrkk. bei der Zers. katalyt. beeinflussen, u. daß daher die Zus. der am Ende auftretenden Gase von diesen Verunreinigungen abhängt. (Bull. Soc. chim. France [5] 3. 265—67. Febr. 1936.)

N. I. Nikitin, Neue Untersuchungen auf dem Gebiete der Ligninchemie. Eingehende Literaturzusammenstellung. (Mater. zentr. wiss. Forsch.-Inst. Papierind. [russ.: Zentralny nautschno-issledowatelski Institut bumashnoi Promyschlennosti, Materialy Instituta] 1934. Nr. 4. 19—34.)

HANNS SCHMIDT.

K. Fujii und T. Matsukawa, Untersuchungen über Saponine. IV. Über das Saponin der Früchte einer in China einheimischen Gleditschiaart. (I.) (III. vgl. C. 1936. I. 77.) NAKAO (1909) hat aus den Früchten von Gleditschia horrida Makino ein Gleditschiasaponin (F. ca. 135°) extrahiert u. zu einem Gleditschiasapogenin (F. 270—275°) hydrolysiert. Das "Gleditschiasaponin" von Kubota u. Matsushima (C. 1928. I. 2415) von F. 216-218° war wahrscheinlich ein durch partielle Hydrolyse gebildetes Prosapogenin. — Vff. haben aus den Früchten einer chines. Gleditschiaart ein Saponin u. durch dessen saure Hydrolyse in alkoh. Lsg. das zugehörige Sapogenin erhalten; ersteres wird Gledinin, letzteres Gledigenin genannt. Gledigenin besitzt wahrscheinlich die Formel C29 H40 (OH) (CO2H) mit 1 Doppelbindung, welche, wie bei der Oleanolsäure u. beim Sanguisorbigenin (I. u. II. Mitt.) in β,γ oder γ,δ zum CO2H zu stehen scheint. — Gledigenin, C30H48O3, weiße Schuppen, F. (korr.) 310° (Zers.). Acetylderiv., C<sub>32</sub>H<sub>50</sub>O<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O, Säulen, F. (korr.) 264°. Acetylderiv. (iso), C<sub>32</sub>H<sub>50</sub>O<sub>4</sub>, Nadeln, F. ca. 190°. Benzoylderiv., C37H52O4, Schuppen, F. (korr.) 217°. — Gledigeninäthylester, C32H52O3, Nadeln, F. (korr.) 203°. Acetylderiv.,  $C_{34}H_{54}O_4$ , Tafeln, F. (korr.) 184°. — Gledigeninbromlacton.  $C_{30}H_{47}O_3$ Br, Nadeln, F. (korr.) 235° (Zers.). Acetylderiv.,  $C_{32}H_{49}O_4$ Br, Säulen, F. (korr.) 200° (Zers.). — Gledigeninacetyllacton,  $C_{32}H_{50}O_4$ ,  $H_2O$ , Nadeln, F. (korr.) 279° (Zers.). (J. pharmac. Soc. Japan 55. 250—52. Dez. 1935. Kyoto, Pharmazeut. Fachsch. [Nach dtsch. Ausz. ref.]) LINDENBAUM.

H. Nakamura, T. Ohta und G. Hukuti, Notiz über Isoquercitrin. (Vgl. C. 1935. II. 3656.) Das I. c. beschriebene Isoquercitrin, C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>O<sub>12</sub>, 4H<sub>2</sub>O, verliert an der Luft leicht einen Teil seines Krystallwassers u. gibt C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>O<sub>12</sub>, 1½ H<sub>2</sub>O, F. 242—243°; die wasserfreie Verb. schm. bei 252—253°. Die als "Tetraacetylisoquercitrin" beschriebene Verb. (F. 194°) ist in Wirklichkeit Pentaacetylquercetin; der Zuckerrest ist bei der Acetylierung durch Acetyl ersetzt worden. (J. pharmac. Soc. Japan 55. 252. Dez. 1935. Lab. von Sankyo & Co. [Nach engl. Ausz. ref.])

Lindenbaum.

Kakuji Goto und Hideo Shishido, Untersuchungen über Sinomenin. XLIII. (XLII. vgl. C. 1936. I. 1025.) I. Vff. haben Demethoxydihydrosinomenein (d-Dihydrokodeinon) (I) u. dessen I-Bronderiv. (diese Verbb. vgl. C. 1931. II. 3000) zu den Des-Nmethylbasen abgebaut u. diese mit den entsprechenden Basen aus Dihydrothebain racemisiert. Beim Übergang vom Dihydrokodeinon in die Desbase wird der Drehungssinn nicht umgekehrt (vgl. hierzu C. 1931. I. 2061), sondern nur das Drehungsvermögen stark vermindert. Der weitere Abbau der Desbasen ist bisher nicht gelungen. — Des-N-

methyl-1-bromdemethoxydihydrosinomenein (II, X = Br),  $C_{19}H_{22}O_3NBr$ . 1-Brom-I-jodmethylat mit  $2^0/_0$ ig. NaOH 5 Min. gekocht. Aus A., F.  $130^0$ ,  $[\alpha]_D^{11} = +7,00^0$  in  $CH_3OH$ . Jodmethylat, Krystalle, F.  $278-279^0$ . — Des-N-methyl-1-bromdihydrokodeinon (II, X = Br),  $C_{19}H_{22}O_3NBr$ . Ebenso aus 1-Bromdihydrokodeinon (SCHOFF u. PFEIFER, C. 1931. I. 789). F.  $132^0$ ,  $[\alpha]_D^{11} = -8,00^0$  in  $CH_3OH$ . —  $d_sl$ -Des-N-methyl-1-bromdihydrokodeinon, F.  $148^0$ . — Des-

N-methyldemethoxydihydrosinomenein (II, X = H).  $C_{19}H_{23}O_3N$ . Aus I-Jodmethylat. Prismen, F.  $120^\circ$ ,  $[\alpha]_D{}^{11} = +4,00^\circ$  in  $CH_3OH. -9,10$ -Dihydroderiv.,  $C_{19}H_{25}O_3N$ . Durch Hydrierung von II (X = Br) in  $0,3^\circ/_0$ ig. HCl mit PdCl<sub>2</sub> u. Pd-BaSO<sub>4</sub>. Aus A.-A. Prismen, F.  $93-97^\circ$ ,  $[\alpha]_D{}^{11} = +50,00^\circ$  in A. Keine FeCl<sub>3</sub>-Rk.  $H_2SO_4$ -Isg. farblos. — Des-N-methyldihydrokodeinon (II, X = H) vgl. Freund u. Speyerr (C. 1921. I. 408).  $[\alpha]_D{}^{11} = -4,00^\circ$  in  $CH_3OH. -9,10$ -Dihydroderiv.,  $C_{19}H_{25}O_3N$ . Durch Hydrierung des vorigen in  $2^\circ/_0$ ig. HCl wie oben. Aus A.-A. Prismen, F.  $95-98^\circ$ ,  $[\alpha]_D{}^{11} = -50,5^\circ$  in A. —  $d_4$ -Des-N-methyldihydrokodeinon, F.  $114-116^\circ$ . — 9,10-Dihydroderiv. Darst. in A. Nach Einengen u. Zusatz von A. Rosetten, F.  $113-116^\circ$ .

II. Die Hydrierung des *Thebains* nach WIELAND u. KOTAKE (C. 1925. II. 1441) lieferte bei langer Rk.-Dauer nicht Dihydrothebain, sondern hauptsächlich Dihydrokodeinon. Verss. über den Einfluß der HCl-Konz. haben folgendes ergeben (vgl. auch

Schöff, C. 1927. I. 2740; Cahn, C. 1933. II. 3705): In ca. 5-n. HCl Bldg. von 75% Metathebainon; in ca. 2,5-n. HCl-Bldg. von reichlich Dihydrokodeinon, daneben Metathebainon u. Dihydrothebainon; in ca. n. HCl Bldg. von Dihydrothebain u. wenig Dihydrothebainon. Dihydrothebain wurde durch k. 2-n. HCl über Nacht quantitativ zu Dihydrokodeinon entmethyliert. — III. Die früher (C. 1931. I. 90) erhaltenen Mischkrystalle von Demethoxydihydrosinomenin [(+)-Dihydrothebainon] u. Demethoxydihydrosinomeninol [(+)-Dihydrothebainol] konnen mittels HBr oder HCl leicht getrennt werden. Lost man das Gemisch in HBr, so krystallisiert sofort Demethoxydihydrosinomeninhydrobromid,  $C_{18}H_{24}O_3NBr$ , aus, dicke Prismen, F. 291° (Zers.). Das Hydrochlorid,  $C_{18}H_{24}O_3NCl$ , Prismen, F. 293° (Zers.), ist etwas löslicher. (—)-Dihydrothebainonhydrobromid u. -hydrochlorid, FF. 291° u. 293°. — (+)- u. (—)-Dihydrothebain zeigen F. 152-153°, wahrend SKITA (C. 1921. III. 548) 137-138° angibt. Oximhydrochlorid, F. 317°. — IV. SCHÖPF u. PFEIFER (l. c.) geben für (-)-1-Bromdihydrothebainon (I) F. 167° an, wahrend für 1-Bromdemethoxydihydrosinomenin (II) F. 119° gefunden worden ist (C. 1930. I. 3560). Es ist Vff. gelungen, auch II gelegentlich mit F. 167° zu erhalten, z. B. wenn die wss. Lsg. des Hydrochlorids bei 100° mit NaHCO<sub>3</sub> zerlegt wurde. Der F. ging aber beim Umkrystallisieren aus Aceton auf 1270 zurück. Drehung von I u. II:  $[\alpha]_D^{17} = -77,33^\circ$  u.  $+78,67^\circ$  in CH<sub>3</sub>OH-Chlf. Durch Vereinigen beider in CH<sub>3</sub>OH die rac. Verb., Tafeln, F. 190—193°. — Das II-Oxim, C<sub>18</sub>H<sub>23</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Br, zeigt F. 177—178°; der l. c. angegebene F. 263° ist der des Oximhydrochlorids. (Bull. chem. Soc. Japan 10. 597-600. Dez. 1935. [Orig.: dtsch.]) LINDENBAUM.

Kakuji Goto, Tuduranin, ein neues Alkaloid aus Sinomenium acutum. XLIV. Mitt. über Sinomenin. (XLIII. vgl. vorst. Ref.) Vf. hat aus der salzsauren Mutterlauge von der Sinomenin-Extraktion das Hydrochlorid eines neuen Alkaloids isoliert, welches er Tuduranin (I) nennt. Zus. C<sub>18</sub>H<sub>19</sub>O<sub>3</sub>N mit 2 OCH<sub>3</sub> u. 1 OH. Löst sich spielend in Alkalien, gibt aber sehr schwache FeCl<sub>3</sub>- u. Diazork. Typ. ist die schön fuchsinrote Färbung mit Formalin-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. I enthält kein NCH<sub>3</sub>, denn erstens bildet es ein Diacetylderiv., u. zweitens wird beim Hofmannschen Abbau durch erschöpfende Äthylierung

CH<sub>s</sub>O CH<sub>s</sub>O HO NH  $N(C_2H_5)_3$  abgespalten. Die spektr. Unters. des  $\tilde{I}$ -Hydrochlorids ergab eine Absorptionskurve, welche der des Morphothebaindimethyläthers sehr ähnlich ist. I schließt sich somit dem Morphothebain u. Isothebain an. Der Hofmannsche Abbau des N-Methyl-I-methylätherjodmethylats ergab aber andere Zwischenprodd. als der Abbau genannter Alkaloide, woraus zu schließen ist, daß die Lage der 3 OCH $_3$  in I-Methyläther eine andere ist als im Morphothebaindimethyläther u. Isothebainmethyläther. — Auch N-Methyl-I-jod-

methylat läßt sich nach Hofmann abbauen; der hohe F. der N-freien Substanz (294°) läßt vermuten, daß ein dimolekulares Prod. vorliegt. Die Oxydation des I mit KMnO<sub>4</sub> ergab weder Hemipin- noch m-Hemipinsäure, sondern sehr wenig einer Säure von F. ca. 263°. Die Konst. des I kann vorläufig durch nebenst. Formel ausgedrückt werden.

Versuch eingedunstet, Rückstand mit 5% in HCl digeriert u. abgesaugt. Aus 600 kg Wurzel ca. 60 g. Aus sd. W. + HCl rhomb. Prismen, aus W. perlmutterglanzende Schuppen, F. 286° (Zers.), [α]p¹¹¹·5 = -148° in W.-CH₃OH. — Tuduranin (I), C¹¸βH₁¸ρO₃N, durch Verdunsten der āth. Lsg. krystallines Pulver, ab 105° Schaumbldg., R. gegen 125°. Verfārbt sich an der Luft. — N-Methyltuduraninjodmethylat, C²¸βH₂¸ρO₃NJ. Aus I in CH₃OH mit CH₃J. Aus A. Krystalle, F. 224°. — Diacetyltuduranin, C²¸²H₂¸ρO₃NJ. Durch Kochen des Hydrochlorids mit Acetanhydrid u. Na-Acetat. Aus CH₃OH oder A. Prismen, F. 170°, [α]p¹⁴ = —321,71° in CH₃OH, unl. in verd. Alkalien u. Säuren. Bildet kein Jodmethylat. — N-Acetyltuduranin, C₂¸₀H₂¸ρO₃N. Voriges in CH₃OH mit HCl gefällt. Aus CH₃OH Prismen, F. 277°, [α]p¹⁴ = —395,24° in Chlf.-CH₃OH. Lsg. in Formalin-H₂SO₄ fuchsinrot. — Methyläther, C₂¸1H₂₃O₄N. In 0,1-n. methanol. NaOH mit Nitrosomethylurethan; nach einigen Stdn. 1°/₀ig. NaOH zugegeben, Nd. mit W. u. 5°/₀ig. Essigsaure gewaschen. Aus A. Prismen, F. 189°, [α]p¹⁴ = —400,17° in Chlf. — N-Methyltuduraninmethylätherjodmethylat, C₂¸1H₂¸aO₃NJ. I-Hydrochlorid in n. NaOH mit (CH₃)²SO₄ neutralisiert u. mit KJ versetzt, nach Zusatz von viel Soda in Chlf. aufgenommen. Aus Chlf. Prismen, F. 219°. — Des-N-dimethyltuduraninmethylätherjodmethylat, C₂¸1H₂¸aO₃NJ. Voriges in W. mit 33°/₀ig. NaOH 1 Stde. gekocht, in Chlf. aufgenommen u. CH₃J zugesetzt. Krystalle, F. 279°. — Trimethoxyvinylphenanthren, C¹¸1¬H₃¸8O₃. Voriges in CH₃OH mit NaOH

6 Stdn. gekocht,  $CH_3OH$  im Vakuum abdest., in Ä. gel., mit verd. HCl gewaschen usw. Aus A. Nadeln, F. 93,5°, in A. blau fluorescierend. Das gebildete  $N(CH_3)_3$  wurde als Chloroaurat (F. 2420) analysiert. — Trimethoxyphenanthrencarbonsaure, C18H16O5. Aus vorigem in Aceton mit KMnO<sub>4</sub> bei 35—45°. Aus A. Prismen, F. 199°. — N-Athyltuduraninäthylätherjodäthylat, C<sub>24</sub>H<sub>32</sub>O<sub>3</sub>NJ. I-Hydrochlorid in 10°/<sub>0</sub>ig. NaOH u. A. (1:1 Vol.) mit (C2H5)2SO4 bei 800 athyliert, dann weiter wie oben. Aus A. derbe Prismen, F. 238°, [\alpha] 15 = -112,47° in Chif. — Des-N-diathyltuduraninathylätherjodathylat, In 250°, [ $\alpha_{13}^{15}$ ] = —112,47° In Chir. — Des-N-attangutaturanmanylatheryodathylati,  $C_{28}H_{38}O_3NJ$ . Voriges mit 11°/0ig. NaOH 1 Stde. gekocht, mit HCl angesäuert, aus dem Nd. die Desbase frei gemacht u. in Druckflasche mit A. u.  $C_2H_5J$  1 Stde. auf 100° erhitzt, Lsg. eingeengt. Prismen, F. 164°, opt.-inakt. — Des-N-diāthyltuduranināthylātherhydrojodid,  $C_{24}H_{32}O_3NJ$ , aus A. Prismen, F. 163—164°. — Dimethoxyāthoxyvinylphenanthren,  $C_{20}H_{20}O_3$ . Aus vorvorigem wie oben, Ausbeute sehr gering wegen Rückflage freien Des Noblekthylberg. Aus CH OH Prismen als 110° einteres. E. 140° bldg, freier Des-N-diathylbase. Aus CH3OH Prismen, ab 110° sinternd, F. 148°. Das stand gab mit A. Krystalle, F. 293-2940. In CH3OH mit FeCl3 rotbraun. (Liebigs Ann. Chem. 521. 175-84. 22/11. 1935. Tokyo, KITASATO-Inst.) LINDENBAUM.

K. K. Chen und A. Ling Chen, Die Alkaloide von Chin-Shih-Hu. (Vgl. Suzuki, Keimatsu u. Ito, C. 1935. I. 714 u. früher.) Die Szechuan-Abart von Chin-Shih-Hu enthält 0,52% Gesamtalkaloide, aus welchen Dendrobin leicht isoliert werden konnte. Die l. c. vorgeschlagene Rohformel C<sub>16</sub>H<sub>25</sub>O<sub>2</sub>N wurde durch Analysen des Alkaloids selbst u. von 11 Salzen desselben bestätigt. Einige FF. wurden anders gefunden. In der Kweichow-Abart von Chin-Shih-Hu wurde kein Dendrobin, sondern ein anderes Alkaloid aufgefunden, aber wegen zu geringer Menge noch nicht rein erhalten. — Dendrobin,  $C_{16}H_{25}O_2N$ . Droge mit  $CH_3OH$  erschöpfend perkoliert, Lsg. im Vakuum zum Sirup verdampft, mit  $2.5^{\circ}/_{o}ig$ . HCl verd., Filtrat im Vakuum eingeengt, mit  $10^{\circ}/_{o}ig$ . NaOH alkalisiert, mit Chlf. A. (4:1) extrahiert, Extrakt verdampft, Rückstand mit wenig Isopropylalkohol verrührt u. schnell abgesaugt. Aus Isopropylalkohol (Kohle) in Eis Prismen, F. (korr.)  $136^{\circ}$ ,  $[\alpha]_{D^{29}} = -52^{\circ}$  in A., oberhalb  $50^{\circ}$  sublimierend, l. außer in W. Gibt mit Alkaloidreagenzien Ndd., mit k. konz. Mineralsauren keine Farbungen. — Hydrochlorid,  $C_{16}H_{26}O_2NCl$ . In A. mit  $5^0/_0$ ig. HCl; verdampft, in Isopropylalkohol gel., in Eis gekuhlt u. mit A. versetzt. Platten, F. (korr.)  $193^0$ ,  $[\alpha]_D^{30} = -40,3^0$ in W. — Darst. der 3 folgenden Salze ebenso. — Hydrobromid, C<sub>16</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>NBr, aus A.-Ä. Prismen, F. (korr.) 259—259,5°,  $[\alpha]_{D^{30}} = -34,3°$  in W. — Hydrojodid,  $C_{16}H_{26}O_{2}NJ$ ,  $O_2N)_2$ ,  $H_2SO_4$ . Base in W. +  $10^{\circ}/_{\circ}$ ig.  $H_2SO_4$  (lackmussauer) gel. u. verdampft. Aus Aceton (Eisschrank) Prismen, F. (korr.)  $178^{\circ}$ ,  $[\alpha]_D^{28} = -36,7^{\circ}$  in W. — Oxalat, Aceton (Eissenrank) Prismen, F. (korr.)  $176^{\circ}$ ,  $[\alpha]_{1}^{\circ} = -50,1^{\circ}$  in W. — Ozuutt,  $(C_{18}H_{25}O_{2}N)_{2}, C_{2}H_{2}O_{4}$ . In alkoh. Lsg. bis lackmussauer, dann verdampft. Aus Aceton (Eissehrank) + wenig W. Nadeln, F. (korr.)  $137-138^{\circ}$ ,  $[\alpha]_{1}^{28,5} = -50,8^{\circ}$  in A., unl. in W. — Pikrat,  $C_{22}H_{28}O_{9}N_{4}$ . In A., mit Ä. gefällt. Aus Isopropylalkohol-A. gelbe Prismen, F. (korr.)  $210^{\circ}$  (Zers.). — Flavianat,  $C_{16}H_{25}O_{2}N, C_{10}H_{6}O_{8}N_{2}S$ . Ebenso. Gelbe Nadelrosetten, Zers. (korr.)  $212^{\circ}$ . — Jodmethylat,  $C_{17}H_{28}O_{2}NJ$ . In sd.  $CH_{3}OH$ ; Lsg. verdampft. Aus Butylalkohol-A. Nadelrosetten, F. (korr.)  $246^{\circ}$ ,  $[\alpha]_{1}^{\circ 2} = -28,8^{\circ}$  in A. - Chloroaurat, (C<sub>16</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>N)AuCl<sub>4</sub>, aus verd. A. goldgelbe Rosetten, F. (korr.) 183—148°.

- Chloroplatinat, (C<sub>16</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>. Darst. in A. Aus W. orangene Büschel, F. (korr.) 283°. (J. biol. Chemistry 111. 653—58. Nov. 1935. Indianapolis, Lilly Res. Lab.) LB.

B. A. Arbusow und W. S. Abramow, Über die Dehydratation des Linalools und die Struktur des dabei erhaltenen Terpens. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.:

Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii 5. (68.) 977—80. 1935. — C. 1934. II. 3941.) BERSIN.

T. K. Gaponenkow, Zur Frage der Isomerisation von α-Pinen. Beim Erhitzen des aus Bupleurum fructicosum L. erhaltenen α-Pinens (I) mit Al in Ggw. von HgCl<sub>2</sub> + Jod findet hauptsachlich Isomerisation zu Dipenten statt, während das Terpen von Arbusow (C. 1933. II. 2126) nur in geringen Mengen entsteht. Es wird vermutet, daß I in den Pflanzen aus Isopren über 3,7-Dimethyloctatrien (1,3,6) gebildet wird. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 4 (66). 1128-29.) BERSIN.

Gust. Komppa und W. Rohrmann, Über eine allgemeine Reaktion zur Darstellung von Ketonsäuren, ungesättigten Säuren und disubstituierten Lactonen. II. (I. vgl. C. 1934. II. 929.) Vff. haben ihre Unterss. auf Saureanhydride der Campher- u. Terpenreihe ausgedehnt. Die Rkk. verlaufen weniger durchsichtig, aber auch hier zeigte sich, daß von sehr beständigen Anhydriden nur schwer Ketonsäuren erhältlich sind. — Apocamphersaureanhydrid liefert mit CH3MgJ nur wenig Ketonsaure (I), welche als Estersemicarbazon isoliert, aber selbst nicht rein erhalten wurde. Eine Ketonsäure von derselben e b e n e n Struktur wurde nach dem von WINZER (Liebigs Ann. Chem. 257 [1890]. 311) für die Darst. der "Acetocamphenylcarbonsaure" angegebenen Verf. dargestellt. Die beiden Säuren waren aber nicht ident. Da I in 2 geometr. isomeren Formen auftreten kann, nehmen Vff. mit allem Vorbehalt an, daß die mit CH<sub>3</sub>MgJ erhaltene Säure die cis-Form u. die andere die trans-Form darstellt. II u. III wurden durch Umsetzen des Anhydrids mit 2 Moll. CH3MgJ mit guten Ausbeuten erhalten; die Konst. der Saure III wurde durch Ozonisierung sichergestellt. - Auch d-Camphersäureanhydrid liefert mit CH3MgJ nur wenig Ketonsäure. Diese ist der von WINZER (l. c.) beschriebenen "Acetocamphenylcarbonsaure" zwar recht ähnlich, krystallisiert ebenfalls aus W. mit 1 H.O. u. auch die FF. liegen ziemlich nahe, aber die Säuren sind verschieden (starke F.-Depression). In diesem Falle sind die beiden strukturisomeren Ketonsäuren IV u. V möglich, u. jede kann in einer eis- u. trans-Form auftreten. Da nun für die WINZERsche Saure die Konst. IV feststeht (vgl. LAPWORTH u. ROYLE, C. 1920. III. 479), u. da beide Sauren durch NaOBr zur Camphersaure (also cis-Saure) oxydiert werden, muß die WINZERsche Saure cis-IV u. die Saure der Vff. cis-V sein. Vielleicht reagiert das CH3MgJ sowohl mit dem γ-standigen wie mit dem a-ständigen CO des Anhydrids. Im ersteren Falle macht aber die Rk. nicht auf der Stufe IV halt, sondern schreitet bis zur Dimethylierung fort (vgl. unten); im letzteren Falle ist die Rk. durch das benachbarte CH3 gehindert u. bleibt daher bei der Bldg. von V stehen. V ist wahrscheinlich ident. mit einer von QUDRAT-J-KHUDA (C. 1930. I. 2731) auf anderem Wege dargestellten Ketonsäure (F. des Hydrats 73°; Semicarbazon, F. 225°). — Wie schon früher (Ber. dtsch. chem. Ges. 41 [1908]. 1039) gezeigt, liefert Camphersaureanhydrid mit 2 Moll. CH3MgJ ein Dimethylcampholid u. eine diesem isomere ungesätt. Säure, welche ineinander übergeführt werden können. Der anfängliche F. 68—70° dieser Säure steigt nach oft wiederholtem Umlösen auf 87—88°; die Säure bildet dann große, rhomb. Prismen. Die Ozonisierung der Säure 68—70° führt zu einer Ketonsäure, die der Säure 88° dagegen zu einem undefinierbaren Öl. Vff. geben mit Vorbehalt folgende Erklärung: Zuerst entsteht Saure VI, welche durch Ozon zu einer Ketonsaure von der Struktur IV oxydiert wird. Da diese mit der WINZERschen Saure nicht ident. ist, mußte sie die trans-IV sein. VI lagert sich bei wiederholtem Umlösen in die 1,2,2-Trimethyl-3-isopropylidencyclopentancarbonsaure-(1) (VII) um. Dimethylcampholid besitzt die schon früher angenommene Formel VIII.

Aus d-Camphersāureanhydrid u. Benzyl-MgCl haben Houben u. Hahn (Berdtsch. chem. Ges. 41 [1908]. 1580) u. a. 2 strukturisomere Dibenzylcampholide erhalten. Vff. bestātigen dies, konnten aber auch die Bldg. einer Ketonsāure u. einer ungesātt. Sāure feststellen (als Ester isoliert). Über die Konst. dieser Sāuren lāßt sich noch nichts sagen. Beim Verseifen des Ketonsāureesters entstand nicht die freie Sāure, sondern infolge Austritts von C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>·OH eine dicycl. Verb., vermutlich IX. Bei Verss., aus einem der beiden Dibenzylcampholide die ungesātt. Sāure zu erhalten, trat Spaltung in Camphersāureanhydrid u. Toluol ein. — Santensāureanhydrid, dessen Anhydridring lockerer ist als bei den obigen Anhydriden, liefert mit 1 Mol. CH<sub>3</sub>MgJ mit ziemlich guter Ausbeute eine "Acetosantenylcarbonsāure", welche mit einer nach Winzer dargestellten Sāure wieder nicht ident. ist. Da beide Sāuren durch NaOBr zur eis-Santensaure oxydiert werden, nehmen Vff. an, daß die IV u. V analogen eis-Sāuren vorliegen; die Stellung des π-CH<sub>3</sub> ist wie bei der Santensāure. Bei Umsetzung des Anhydrids mit 2 Moll. CH<sub>3</sub>MgJ bildet sich Dimethylsantolid mit guter Ausbeute.

Versuch e. Arbeitsweise wie früher, nur in allen Fallen Bzl. durch Toluol ersetzt. — cis-2,2-Dimethyl-3-acetocyclopentancarbonsäure-(1)-āthylester ("Acetoapocamphenylcarbonsäureāthylester") (nach I). Mit W.-Dampf nicht flüchtigen Teil mit CH<sub>3</sub>· COCl behandelt, den danach in Dicarbonat l. Teil verestert. Kp.<sub>11</sub> 122—124°. Semicarbazon,  $C_{13}H_{23}O_3N_3$ , aus Bzl. oder verd. A. Nādelchen oder Blattchen, F. 142—142,5°. Durch Hydrolyse des letzteren mit 20°/oig. HCl die freie Säure, im Vakuumexsiccator krystallin, sehr zerfließlich u. ll. — Verb.  $C_{18}H_{22}O_6$ . Apocamphersaureanhydrid, Malon-

XVIII. 1. 190

CH.-CH.CO.CH, CH.-C(CH.) CH.-C: C(CH.). C(CH,), O C(CH.). 1 II C(CH.). III CH.-CH.CO.H CH.-CH-CO CH.-CH.CO.H CH.-CH.CO.CH. CH.-CH.CO.H CH.-CH.C(CH.): CH. C(CH.). CH, -C(CH<sub>3</sub>) · CO·CH<sub>3</sub> CH,-C(CH,)·CO,H CH.—C(CH.) · CO.H CH. - C: C(CH.), CH,-CH-----C(CH3). CH.-CH-CO C(CH<sub>a</sub>)<sub>a</sub> C(CH,), CH · C.H. C(CH.). O VII VIII IX CH,-C(CH,)-CO CH.-C(CH.).CO,H CH<sub>2</sub>-C(CH<sub>2</sub>)-CO ester u. Na-Pulver in Bzl. 50 Stdn. gekocht. Kp.  $_{12}$  216°, Kp.  $_{6:5}$  205—206°, allmählich erstarrend, aus Lg. Nadeln, F. 63,5—64°. — trans-I-Athylester. Vorige mit C $_2$ H $_5$ ONa-Lsg. ca. 8 Tage stehen gelassen; im Vakuum nicht unzers. destillierbar. Semicarbazon, aus Bzl., F. unscharf 196—200° (Zers.). Durch Hydrolyse desselben die freie trans-I, der cis-I āhnlich; Semicarbazon, C<sub>11</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, F. 191° (Zers.). — Dimethylapocampholid (II), C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>, aus 50°/<sub>0</sub>ig. A. Blāttchen, F. 102—103°. — 2,2-Dimethyl-3-isopropylidencyclopentancarbonsāure-(1) (III), C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>, aus 50°/oig. Essigsāure Blāttchen oder Nadeln, F. 103—104°. Entfarbt Br in Eg. u. sodaalkal. KMnO<sub>4</sub>-Lsg. Ozonisierung in Eg. ergab die bekannte 2,2-Dimethylcyclopentanon-(3)-carbonsäure-(1), aus Bzl. u. W., F. 108—109°; Semicarbazon, aus A., F. 216—217°. — cis-1,2,2-Trimethyl-1-aceto-cyclopentancarbonsäure-(3) (V). Isoliert wie cis-I. Aus dem Rohprod. mit A. u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> der Athylester, rein Kp.<sub>8</sub> 133—135°; Semicarbazon, C<sub>14</sub>H<sub>25</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>, aus Bzl. Nadeln, F. 177°. Durch mehrstd. Kochen des letzteren mit 20°/oig. HCl die freie Saure, C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, aus W. Platten, F. 76—78°; Semicarbazon, F. 223—224°. Das Semicarbazon der WINZERschen Saure schm. unscharf bei 2180. — Das wie früher (l. c.) dargestellte, großenteils fl. Dimethylcampholid (VIII) wird vollig krystallin, wenn man es in gesätt. HBr-Eg. 1 Woche stehen läßt. — Ozonisierung der rohen, noch öligen ungesätt. Säure aus d-Camphersaureanhydrid u. 2 Moll. CH<sub>3</sub>MgJ ergab als Hauptprod. VIII (infolge Umlagerung) u. daneben eine Ketonsaure, wahrscheinlich trans-1,2,2-Trimelhyl-3-acetocyclopentancarbonsāure-(1) (IV); Semicarbazon, C<sub>12</sub>H<sub>21</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>, aus Bzl. u. verd. CH<sub>3</sub>OH, F. 220—221°. — Umlagerung des VIII zur ungesātt. Sāure gelingt glatt, wenn man 2 Teile VIII, 1 Teil W. u. 1 Teil KOH im Stahlrohr 5 Stdn. auf 290 bis 300° erhitzt. — Das aus d-Camphersaureanhydrid u. 2 Moll. Benzyl-MgCl erhaltene Rohprod. wurde im Vakuum erhitzt, um die Oxysauren in die Lactone überzuführen, wieder in A. gel. u. mit Sodalsg. ausgezogen; aus letzterer isolierte Sauren mit A. u.  $H_2SO_4$  verestert, Ester fraktioniert. Hauptfraktion war ein Trimethyl-[phenylaceto]-cyclopentancarbonsäureäthylester,  $C_{19}H_{26}O_3$ ,  $Kp._9$  217—218°, dickes Öl. Durch Verseifung desselben eine Verb.  $C_{17}H_{20}O_2$  (IX?), aus  $CH_3OH$  Blättchen, F. 219—220°. Höhere Fraktion war ein Trimethyl-[dibenzylmethylen]-cyclopentancarbonsäureäthylester,  $Kp._9$  230 bis 234°; mit alkoh. KOH die freie Saure, C<sub>24</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub>, aus A. Blättchen, F. 166—167°; entfärbt KMnO<sub>4</sub> langsam, Br in Chlf. nicht; Na-Salz wl. — cis-1,2-Dimethyl-1-acetocyclopentancarbonsäure-(3) (,,Acetosantenylcarbonsäure-"), C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>. Aus Santensäure-anhydrid. Isoliert als Semicarbazon, C<sub>11</sub>H<sub>19</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>, aus A. Nadeln oder Prismen, F. ca. 218°. Daraus mit HCl die Säure, aus Hexan Nadeln, F. 63—65°. — cis-1,2-Dimethyl-3-acetocyclopentancarbonsaure-(1) (isomere "Acetosantenylcarbonsaure"). Nach WINZER analog der trans-I. Aus Hexan Nadeln, F. 95—96°. Semicarbazon, C<sub>11</sub>H<sub>19</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>, aus A., F. 219°.

— Dimethylsantolid, C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>, Kp. 15 136—138°, Öl. Die daneben in geringer Menge gebildete ungesätt. Säure wurde nicht näher untersucht. (Liebigs Ann. Chem. 521.

Gust. Komppa, T. Hirn, W. Rohrmann und S. Beckmann, Über die Synthese des Bicyclo-[1,2,3]-octanons und des Bicyclo-[1,2,3]-octans. Vor längerer Zeit haben KOMPPA u. HIRN (Ber. dtsch. chem. Ges. 36 [1903]. 3610) über eine Synthese des Bicyclo-[1,2,3]-octanons (V) kurz berichtet, welche im wesentlichen auf die Darst. der Hexahydrohomoisophthalsäure (I) hinausläuft. Vff. waren daher bestrebt, ein möglichst günstiges Darst.-Verf. für I auszuarbeiten. Eine erste Versuchsreihe ging von der ziemlich leicht zugänglichen Homoisophthalsäure aus, wobei sich schließlich ergab, daß man die besten Resultate erzielt, wenn man diese Säure in ganz reiner

Form katalyt. hydriert. Man gelangt so zu der l. c. beschriebenen I von F. 156-158°, welche wahrscheinlich die trans-Form darstellt. — Ein anderer Weg ging von der Hexahydro-m-oxybenzoesaure (II) aus, für deren Darst. verschiedene Verff. angegeben sind. Vergleichende Verss. ergaben, daß das alte Verf. von PERKIN u. TATTERSALL (J. chem. Soc. London 91 [1907]. 486), bestehend in der Red. der m-Oxybenzoesaure mit Na u. A., am günstigsten ist. Von II aus konnte I auf 2 Wegen dargestellt werden. 1. Weg: Veresterung der II u. Oxydation zum Cyclohexanon-(3)-carbonsaure-(1)-ester; dessen Umwandlung in III mittels REFORMATSKIscher Synthese; Dehydratisierung von III, Hydrierung des gebildeten ungesätt. Esters u. Verseifung. 2. Weg: Ersatz des OH in II durch Br u. des Br durch den Malonester- oder Cyanessigesterrest; Verseifung der gebildeten Ester u. Decarboxylierung der Säuren. Die Ausbeuten nach beiden Verff. waren jedoch sehr schlecht. - Schließlich wurde noch versucht, Hexahydroisophthalsaureanhydrid (Darst. der Saure vgl. C. 1933. I. 3443) zum Hexahydroisophthalid (IV) zu reduzieren, um an dieses HCN anzulagern u. zum Mononitril der I zu gelangen. Die Ausbeuten an IV, welches noch nicht analysenrein erhalten werden konnte, waren jedoch so gering, daß die Verss. in dieser Richtung aufgegeben wurden. — Die Darst. des Verfolgte wie früher durch trockene Dest. des Ca-Salzes der I; das Ba- u. Pb-Salz gaben weniger gute Resultate. V wurde zum Alkohol reduziert, welcher in 2 stereoisomeren Formen auftreten kann, aber ster. einheitlich zu sein scheint. Durch Darst. des entsprechenden Chlorids u. Red. desselben wurde schließlich das Bicyclo-[1,2,3]-octan (VI) erhalten, welches trotz recht hohen F. sehr flüchtig ist u. in seinem ganzen Verh. dem Bicyclo-[1,2,2]-heptan u. Bicyclo-[2,2,2]-octan (C. 1935. I. 405. II. 1707) sehr nahe steht.

Versuche. Homoisophthalsäure,  $C_9H_8O_4$ . 20 g Dinitril mit Gemisch von 110 g konz.  $H_2SO_4$  u. 90 g W. gekocht; erst Lsg., dann Ausfall der Säure. Aus verd. Eg. perlmutterglänzende Schuppen oder Nadeln, F. 185° unter Sublimation. 100 g W. von 13° lösen 0,3009 g. Salze:  $C_9H_6O_4Ba$ ,  $2H_2O$ , feinkörnig;  $C_9H_6O_4Ag_2$ , krystallin;  $C_9H_6O_4Cd$ ,  $2H_2O$ ;  $C_9H_6O_4Zn$ ,  $^2/_3H_2O$ , lange, stark doppelbrechende Nadeln. Mit sd.  $CH_3OH-H_2SO_4$  der Dimethylester,  $C_{11}H_{12}O_4$ ,  $Kp_{-10}$  152—153°,  $D.^{20}_4$  1,179,  $n_D^{20}$  = 1,5199,  $M_D$  = 53,6 (ber. 52,70). Diathylester,  $C_{13}H_{16}O_4$ ,  $Kp_{-12}$  175—176°. Diamid,  $C_9H_{10}O_2N_2$ , aus verd. A. stark doppelbrechende, rechteckige Krystalle, F. 228°.— Tetrahydrohomoisophthalsäure. Aus voriger mit der ca. 40-fachen Menge Na-Amalgam in Sodalsg. u. in CO2-at. Zäher Sirup, allmählich krystallisierend, Isomerengemisch. Wird in wss. Lsg. in Ggw. von Pd u. Gummi arabicum zu I hydriert. — Dibromhexa-hydrohomoisophthalsäure, C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>. Aus voriger in Chlf. mit Br. Aus verd. Eg. Prismen, F. 193—194°. — Bromhexahydrohomoisophthalsäure, C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>Br. Vorvorige mit bei 0° gesätt. HBr-Eg. im Rohr 6 Stdn. auf 100° erhitzt u. im Vakuum bis zur Krystallisation eingeengt. Aus Ameisensäure rhomb. Tafeln, aus W. Nadeln, F. 203° (Zers.). —  $S\bar{a}ure~C_9H_{12}O_4$ . Vorige in alkoh. Lsg. mit Ag<sub>2</sub>O-Überschuß über Nacht stehen gelassen, einige Stdn. erwärmt, mit HCl angesäuert, Filtrat ausgeäthert. Aus W. lange, stark doppelbrechende Nadeln, F. 141—143°. Entfärbt KMnO<sub>4</sub> sofort. Lst einem Stark doppelbrechende Nadeln, F. 141—143°. Ist eine ungesätt. Dicarbonsäure, entstanden durch  $H_2O$ -Abspaltung aus der primär gebildeten Oxysäure. Danach dürfte das Br der vorigen Säure die  $\beta$ -Stellung zu einem der Carboxyle einnehmen. — Hexahydrohomoisophthalsaure (I), C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>. Aus vorvoriger in Sodalsg. mit Na-Amalgam; Rohprod. mit KMnO<sub>4</sub> behandelt, in A. gel., A.-Rückstand mit wenig W. erhitzt, Lsg. vom Ol abgegossen u. mit konz. HCl versetzt; nach einiger Zeit krystalliner Nd. Aus verd. A., W. u. verd. HCl Nadeln, F. 156-158°. Ag-Salz, C<sub>2</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>Ag<sub>2</sub>. Aus dem Chlorid u. NH<sub>3</sub> das Diamid, C<sub>2</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus A. u. verd. Eg. Nädelchen, F. 277—278° (Zers.). — Gemisch stereoisomerer Hexahydrohomoisophthalsauren. Durch Kochen des Na-Salzes der Homoisophthalsaure in Amylalkohol mit Na u. geeignete Aufarbeitung. Aus der Rohsaure mit CH<sub>3</sub>OH-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> der Dimethylester, C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>, Kp<sub>-13</sub> 150—160°, stark nach Fettsaurenstere riechen. Daraus mit Albertseiter des Öl, nach Abpresser F. 107—117°, nach Trennungsvers. über das Ca-Salz F. 120—127°. Hauptanteil ist wahrscheinlich die cis-Saure. — Beste Darst. der I: 7,5 g reine Homoisophthalsaure, 80 ccm Eg., 15 ccm HCl, 0,8 g Pt als 0,5% ig. Kolloid, 0,62 g Pt als H. PtCl, u. 2 g Gummi arabicum unter 3 at Druck bei 50—60° hydriert, och beendeter H. Aufnahme (45 Min.) ausgeathert. Aus W., F. 153-154°, gegen KMnO4 beständig. Ausbeute 85°/0.

Hydrierung der m-Oxybenzoesäure ähnlich wie vorst, ergab reichlich Hexahydrobenzocshure u. nur wenig II. — Oyelohexanon-(3)-carbonsaure-(1)-athylester, Colling II mit sd. A.-H.SO<sub>4</sub> (12 Stdn.) verestert, Ester (Kp.<sub>10</sub> 140—150°) mit CrO<sub>3</sub>-Gembeh oxydiert. Kp.<sub>10</sub> 130,5°, D.<sup>20</sup><sub>4</sub> 1,068,  $n_{\rm D}^{20}=1,460$  13,  $M_{\rm D}=48,64$  (ber. 43,23). — Oxyhexahydrohomoisophthalsäurediäthylester (III). Je 1 Mol. des vorigen u. Bromessigester in Bzl. mit Zn-Spänen  $(10^9)_0$  Überschuß) erwärmt, bei heitiger Rk, gekühlt, einige Stdn. gekocht, mit W. u. verd.  $H_2SO_4$  zers. Ausbeute  $96-97^9)_0$ . Im gewöhnlichen Vakuum nicht unzers, destillierbar. — Tetrahydrohomoisophthalsäurediälthylester,  $C_{13}H_{20}O_4$ . III mit gleicher Menge NaHSO $_4$  ca.  $1^1l_2$  Stde. auf  $120-140^9$  orhitzt, ausgeathert u. fraktioniert, Dest. Rückstand (freie Säure) wieder verestert. Analysiert wurde eine Fraktion von Kp. 151—156°, D. 2° 1,0708, n. 2° 1,4669, Mp. 62,18 (ber. 62,32). — I- $Di\ddot{a}thylester$ ,  $C_{13}H_{22}O_4$ . 9,6 g des vorigen, 0,5 g Pt als  $H_2PtCl_6$  u. 0,6 g Gelatine in 60 eem W., 25 g Eg. u. 25 eem Pt-Kolloid (= 0,25 g Pt) bei 3 at Druck hydriert, mit W.-Dampf dest., Destillat ausgeäthert; aus dem Dest.-Rückstand durch Ausätbern freie I. Kp.<sub>8</sub> 138—144°, D.<sup>20</sup><sub>4</sub> 1,0486,  $n_D^{20} = 1,458$  18,  $M_D = 63,04$  (ber. 63,34). Durch Kochen mit 20% ig. HCl bis zur Lsg., Abstumpfen mit BaCO3, schließlich Baryt u. Verdampfen des Filtrats das Ba-Salz der 1, CoH12O4Ba, zur Analyse aus W. + A. - Hexahydro-m-brombenzoesäureäthylester (PERKIN u. TATTERSALL. c.), Malonester bzw. Cyanessigester u. etwas Naturkupfer wurden mit C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>ONa-Lag. in Druckflasche 30 Stdn. im W.-Bad erhitzt, mit W. verd. u. ausgeäthert. Die Rk.-Prodd., Kp., 190—193° bzw. Kp., 198—203°, wurden mit HCl verseift u. die Säuren bis zur beendeten CO<sub>2</sub>-Entw. im Olbad erhitzt. Die erhaltene I zeigte F. 149—152°. — Hexahydroisophthalid (IV), C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>. Durch Red. von Hexahydroisophthalsäureanhydrid 1) mit Al-Amalgam in h. Eg.-HCl, 2) mit H liber Ni bei 280-290°. Zum Vergleich wurde IV durch Erhitzen eines Gemisches von Ag-Salz der I, Sand u. J auf 150° dargestellt (vgl. hierzu Windaus u. Klänhardt, C. 1921. I. 938). Kp., 111 bis 113°, Kp. 230—231°, dickes Ol, bei —5 bis —10° erstarrend, nach Dest. über  $P_2O_5$  —  $D_2^{20}$  1,0404—1,0437,  $n_0^{20}$  = 1,463 32—1,465 61,  $M_0$  — 37,11—37,18 (ber. 36,40). — Bicyclo-[1,2,3]-octanon-(6) (V). Reinigung durch Dampfdest. u. über das Semicarbazon [F. (korr.) 183—183,5°]. F. 157—158°. Oxim,  $C_8H_{13}ON$ , campherartige M., F. 66—67°, welche sich nicht umkrystallisieren ließ. Oxydation des V mit konz. HNO<sub>3</sub> bei 50° lieferte cis-Hexahydroisophthalsäure, F. 161—163°; Anhydrid, F. 187 bis 189°. — Bicyclo-[1,2,3]-octanol-(6), C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O. Aus V mit Na in sd. A.; in viel W. gegossen u. ausgeäthert. Campherartige M., Kp. 200-205°, nach Sublimation F. (korr.) 170°. Phenylcarbamat, C16H12O2N, aus A. Krystalle, F. (korr.) 133°. — Bicyclo-[1,2,3]. octyl-(6)-chlorid. Aus vorigem in PAc. mit PCl<sub>5</sub>. Kp.<sub>14</sub> 73—75°, F. 43—45°, sehr flüchtig. — Bicyclo-[1,2,3]-octan (VI), C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>. Aus vorigem mit Na in sd. A.; dann mit W.-Dampf dest. Schneeflockenartige Krystalle, aus wss. A., F. 133-1349. (Liebigs Ann. Chem. 521. 242-61. 24/1. 1936. Helsinki [Finnl.], Techn. Hochsch.)

Angel H. Roffo und A. E. Roffo jr., Die durch Cholesterin ausgesandte Strahlung, das mit Sonnenlicht und ultravioletten Strahlen behandelt wurde. Die Proben wurden in Behältern von Glas, Quarz u. Cellophan bestrahlt. Die spektrophotograph. Unters. der bestrahlten Prodd. ergab, daß diese zwei Arten von Strahlen aussenden (3533 u. 3572 Å) von einer Intensität, die von der Dauer der vorhergegangenen Bestrahlung abhängt. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 201. 1434—35. 23/12. 1935.) SCHWAIBOLD.

T. Moran, Gebundenes Wasser und Phasengleichgewichte bei Proteinsystemen: Eieralbumin und Muskel. Das von nativem oder durch Hitze oder Harnstoff denaturiertem Eieralbumin gebundene W. ist bei verschiedenen W.-Aktivitäten durch Gleichgewichtsbeobachtungen im gefrorenen Zustand u. bei bestimmtem Druck bestimmt worden. Das chem. gebundene W. ist bei beiden Proteinen in annähernd der ist, ist beim denaturierten Protein in geringerer Menge vorhanden. Ebenso wurden Messungen des vom Muskel gebundenen W. gemacht, wenn dieser sich im Gleichgewicht mit Eis befand. Die eutekt. Temperatur des Muskels ist etwa —37,5°. (Proc. Roy. Soc., London. Ser. B. 118. 548—59. 1/11. 1935.)

Bredereck.

K.Holwerda, Kolloidchemische Untersuchungen über Edestin. III. Einflüsse capillarelektrischer Art bei der Peptisierung von Edestin durch Elektrolytlösungen. (II. vgl. C. 1936. I. 1890.) Vf. untersucht die Stabilität salzsaurer u. NaOH-alkal. Edestin-

<sup>\*)</sup> Siehe nur S. 2961, 2962 ff.

<sup>\*\*)</sup> Siehe nur S. 2957, 2964, 2967 ff.

sole gegen Elektrolyte. Es zeigte sich, daß die lyotrope Reihe der Anionen bei der Flockung von sauren u. alkal. Edestinsolen ungekehrt wurde. Eine Erklärung dafür wird gegeben. Weiter gibt Vf. eine Übersicht über den Zusammenhang der NaCl-Konz. u. dem pu bei verschiedenen Flockungsprozessen u. bei Peptisierung von Edestin. Inwiefern Faktoren capillarelektr. Art die Peptisierung von Edestin beeinflussen, wurde besprochen, ebenso inwieweit die Elgg. der Edestinsole mit dem Autokomplexeharakter des Edestins zusammenhängen. Für die Peptisierung genügt nicht die Aufhebung der Autokomplexwrkg, der vorhandenen Ladungszentren entgegengesetzter Art des Edestintelichens. Die Neutralsalzlöslichkeit kann hiermit allein nicht erklärt werden. Möglicherweise hängt die Verschiebung des Peptisationsberoiches nach höherer Salzkonz. auf der sauren Seite des isosiektr. Punktes mit dem Autokomplexcharakter zusammen, (Biochem. Z. 283, 253—62, 9/1, 1936.) Bugn.

K. Holwerda, Aussalzen und Peptisieren von Edestin durch Mischangen zweier Salzlösungen. (Vgl. vorst. Ref.) Vf. untersucht den Einfluß von NaCl. NaJ u. NaCh auf das Aussalzen von Edestin durch Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Die Salze beeinflussen sich gegenseitig, Diese Beeinflussung konnte mit der Art der Adsorption in Einklang gebracht werden. Bei geringer Konz. der zugefügten Elektrolytisge, beim Aussalzen von Edestin durch Natriumsulfat treten Unregelmäßigkeiten derselben Art auf wie bei Gelatinesolen. Eine Möglichkeit, diese Unregelmäßigkeiten zu erklären, wird angegeben. Ein antagonist. Effekt beim Peptisieren von Edestin durch die obigen Salzmischungen tritt die in diesem Falle negative Adsorption des K'-tons überein. Mehrwertigs Kationen wirken bei der Peptisierung von Edestin durch NaCl-Lagg, ebenfalls antagonist. Die Ursachen hierfür sind vielleicht im Einfluß entgegengesetzter Ladungszentren oder in der Autokomplexwrkg, zu suchen. (Biochem. Z. 283, 280—91, 9/1, 1936.) Bred.

P. Mascherpa, Ober die Fixierung von elementurem Arsen an Eierallumin in Gegenwart von Radiumemanation. Während die Ggw. von Ra-Emanation die Bldg, von Co-Proteinkomplexen begünstigt, bleibt diese Wrkg, bei der Bldg, von As-Proteinkomplexen aus. Die Verss, wurden so durchgeführt, daß man während der Einw, von Co bzw. As auf Hühnereiweißlsg, diese mit emanationhaltigem 11 durchströmte, (Boll. Soc. ital. Biol. sperim. 9. 922—25. 1934. Genua, R. Univ., Pharmakolog, Inst.)

GEHRKE.

L. Meunier und Roger Grignard, Änderungen des Gelatineschmelzpunktes. Vff. bestimmen den Schmelzpunkt von Gelatine bei verschiedenem p<sub>H</sub> u. finden, daß die erhaltene F.-Kurve bei p<sub>H</sub> = 2,1 ein Maximum, bei 2,9 ein Minimum u. bei 5 wieder ein Maximum zeigt. Die letzteren beiden singulären Punkte entsprechen in umgekehrtem Sinne singulären Punkten der Quellungskurve der Gelatine. Zwischen p<sub>H</sub> = 6 u. 8 sind die FF, der Gelatine ziemlich konstant. Weiter prüfen Vff. den Einfluß von KC, KBr, KJ, KNO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. KSCN auf den F. der Gelatine. Diese Salze erniedrigen den F. der Gelatine in der Reihenfolge der Hofmelsterserie. Die spezielle Einw. von Chromsalzen auf den F. der Gelatine wird noch untersucht. (Quatorz, Congr. Chim. ind. Paris 1934, Commun. 2, 6 Seiten. 1935.)

L. Kelfler und A. M. Maiden, Untersuchung über die Durstellung der Brussikinsüure aus dem Colzaöl. Die verschiedenen Verff, zur Darst, der Brussikinsüure werden
besprochen. Vff. haben das Reimer-Will, sche Verf, wie folgt modifiziert; 2 kg Colzaöl
(in Portionen von 100–200 g) durch Rühren mit 5%, HNO3 (D. 1,2) emulgiert, allmählich Kryställehen von NaNO2 (im ganzen 2%, zugefügt, nach 24-std. Stehen die
Glyceride verseift, angesäuert u. das Säuregemisch bis zu 10-mal aus 4 Voll. absol. A.
umkrystallisiert. Erhalten 175 g einer krystallisierten Brassidinsäure von JZ. 74.3.
(ber. 75,0) u. E. 59,9%. Eingehende Verse, haben gezeigt, daß diese Säure ca. 1% Verunreinigungen enthält. Der Reinheitsgrad läßt sich weder durch weiteres Umkrystallisieren der Säure selbst noch durch fraktionierte Dest, ihres Äthylesters im Hochyakuum
erhöhen. (Bull. Soc. chim. Pelvione 44, 467–72. Okt. 1925. Liverwool Univ.) L.B.

erhöhen. (Bull. Soc. chim. Belgique 44. 467—72. Okt. 1935. Liverpool, Univ.) 1.3. P. W. G. Groenewoud und Robert Robinson, Synthese von Bicucullin. Teil 1. Es wird die Synthese von inakt. Bicucullin mitgeteilt, dessen opt. Spaltung unter Bidg. der mit Bicucullin ident. d-Base auch sehon erfolgt ist. — 6-Brom-3.4-methylendiozyphthalid, C.H.O.Br (I), durch Methylenierung von Bromnormeconin mit Methylensulfat u. NaOH, Krystalle, F. 196°. Daraus durch Red. mit Al-Amalgam oder Zn-Staub u. NaOH oder palladisiertem SrOO<sub>2</sub>, alkoh. KOH u. Hydrazinhydrat 3.4-Methylendiozyphthalid, C.H.O., F. 233—234°. — 6-Nitro-3.4-methylendiozyphthalid, C.H.O., N. (II), gelbliche Täfelchen, F. 222—223°. Daraus mit Cotarnin Anhydrocotarnin-6-nitro-3.4-

methylendioxyphthalid,  $C_{21}H_{18}O_9N_2$ , gelbliche Blättchen, F. 177—178°. Darsus mit SnCl<sub>2</sub> u. HCl Anhydrocotarnin-6-amino-3,4-methylendioxyphthalid,  $C_{21}H_{20}O_7N_2\cdot 0,5CH_3OH$ , Krystalle (aus Chlf. Methanol), F. 204-205° Zers. - Laudanosin, in 90°/a Ausbeute aus Papaverinmethochlorid mit H2 (+ PtO2). — Anhydrolodal-6-nitro-3,4-methylendioxy-

phthalid (Nitro-x-adlumin) (das x in dieser u. den nächsten Verbb. bedeutet, daß die Zuteilung zu den stereoisomeren Reihen α u. β noch nicht erfolgt ist), C21H20O8N2, aus Lodal u. II, orangefarbene Platten, F. 180-181º Zers., wird dunkelrot bei 2-std. Aussetzen an Licht u. Luft. Red. ergibt die Aminoverb., C21H22O6N2, Nadeln, F. 218 bis 219°. — Nitro-x-bicucullin,  $C_{20}H_{16}O_{8}N_{2}$  (III;  $R=NO_{2}$ ), aus Hydrastinin u. II in A., gelbe Nadeln ohne F., die bei 176° sintern u. sich bei 179° schwärzen. Daraus mit SnCl<sub>2</sub> u. HCl Amino-x-bicucullin,  $C_{20}H_{18}O_{6}N_{2}$  (III;  $R=NH_{2}$ ), gelbliche Prismen, F. 203 bis 204°. Daraus über das Diazoniumehlorid Jod-x-bicucullin,  $C_{20}H_{18}O_{6}NJ$  (III; R=J), Prismen, F. 208-2090. Daraus mit Al-Amalgam inakt. x-Bicucullin (inakt. Anhydrohydrastinin-3,4-methylendioxyphthalid), C<sub>20</sub>H<sub>17</sub>O<sub>8</sub>N (III), Platten, F. 215°. (J. chem. Soc. London 1936. 199—202. Febr. Oxford Univ.)

— Кwong-Fong Tseng, Über die chemische Zusammensetzung von Daphne Genkwa. III. Synthese des Genkwanins, eines neuen Flavonderivats aus der chinesischen Droge

Yuen-hua. (I. u. II. vgl. C. 1935. I. 1882.) (J. Shanghai Sci. Inst. Sect. I. 1. 83-95. 1935. [Orig.: engl.] Sep. — C. 1935. II. 2826.) LINDENBAUM.

P. Horrmann und Kurt Thilo, Beitrage zur Kenntnis des Pikrotoxins. 12. Über den Abbau der Pikrotinsäure  $C_{15}H_{18}O_4$  zu den zweibasischen Säuren  $C_{14}H_{14}O_6$  und  $C_{12}H_{10}O_6$ . (Vgl. C. 1922. I. 198; III. 165.) Aus besonderen Gründen bisher nicht veröffentlichte Arbeiten (wie Thilo, Diss. [Kiel 1921]) werden im Hinblick auf die Publikation von Tettweiler u. Drishaus (C. 1935. II. 3528) nachgeholt. — Nach dem vorliegenden experimentellen Material wird die Konst. der Pikrotinsäure, C15H18O4, zu I ermittelt (vgl. Formel I im Referat der Arbeit von TETTWEILER u. DRISHAUS). - Pikrotinkelonphenylhydrazon,  $C_{14}H_{16}O_2 \cdot N \cdot NH \cdot C_6H_5$ , aus Pikrotinketon u. Phenylhydrazin, F. 185°. — Spaltung von I mit KOH bei 280° ergibt neben Aceton in ca. 30°/ $_0$  Ausbeute

eine zweibas. Säure 
$$C_{12}H_{14}O_4$$
, Nädelchen (aus W.), F. 138°. Ag-Salz,  $C_{12}H_{12}O_4Ag_2$ . — Die aus I mit einer 3 O-Atomen entsprechenden alkal. KMnO<sub>4</sub>-Lsg. dargestellte zweibas. Säure  $C_{15}H_{16}O_6$  ergibt bei trockener Dest. im Vakuum nach u. nach in  $60-70^{\circ}/_{0}$  Ausbeute ein Kelon  $C_{14}H_{14}O_3$ ,

o—co nach u. nach in 60— $70^{\circ}/_{0}$  Ausbeute ein  $Keton~C_{14}H_{14}O_{3}$ , Nadeln (aus A.), F. 147°, Kp.<sub>12</sub> 228°. Semicarbazon,  $C_{14}H_{14}O_{2}\cdot N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_{2}$ , Prismen, F. 322° Zers. Phenylhydrazon,  $C_{14}H_{14}O_{2}\cdot N\cdot NH\cdot C_{6}H_{5}$ , Nadeln, F. 184°. Oxim,  $C_{14}H_{14}O_{2}\cdot NOH$ , Nadeln, F. 185° Zers. Oxydation mit HNO<sub>2</sub> (D. 1,37) fuhrt je nach den Bedingungen in verschiedenen Ausbeuten zu 2 Prodd., einer Saure C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub> (II), Nadeln mit 1  $\rm H_2O$  (aus W.), F. 235° Zers.  $\rm C_{14}H_{12}O_6Ag_2$ , u. einer Säure  $\rm C_{12}H_{10}O_6$  (III), Prismen mit 1  $\rm H_2O$  (aus W.), F. 209—210° bei schnellem Erhitzen, erstarrt wieder u. schm. dann bei 293° Zers., zeigt bei langsamem Erhitzen gleich den Zers.-Punkt 293° des Anhydrids.  $C_{12}H_8O_8Ag_2$ . Im Vakuum bei 290° entsteht ihr Anhydrid  $C_{12}H_8O_5$ , Krystalle (aus Eg.), F. 293° Zers. — Erhitzen von II über den F. ergibt ein Keton  $C_{13}H_{12}O_3$  (IV), Nadeln (aus A.), F. 187°. Phenylhydrazon,  $C_{13}H_{12}O_2 \cdot N \cdot NH \cdot C_6H_5$ , gelbe Krystalle, F. 210°. Semicarbazon,  $C_{13}H_{12}O_2 \cdot N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ , F. 350° Zers. — Oxydation von IV mit HNO<sub>3</sub> (D. 1,37) liefer III. — Die Konst. der Abbauprodd. wird, soweit aus den Palk herworgsbond fostgelegt. (Arch Pharmag Par datch pharmag soweit aus den Rkk. hervorgehend, festgelegt. (Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. 273. 433—46. Nov. 1935. Braunschweig, Techn. Hochsch.) Behrle.

H. M. Sell und R. E. Kremers, Metallsalze von Ursolsaure. Zur Darst. wurden 3 g Na-Ursolat, C<sub>30</sub>H<sub>4</sub>,O<sub>3</sub>Na, in 50% ig. A. gel., mit dem gewünschten Metallsalz (Chlorid, Acetat, Nitrat) umgesetzt, der Nd. auf Büchnertrichter gesammelt, mit W., A., A. gewaschen u. bei 111° im Vakuum getrocknet. Analysenergebnisse des Al-, Ba-, Ca-, Cd-, Co-, Pb-, Li-, Mg-, Mn-, Ni-, Ag- u. Sr-Salzes in einer Tabelle. Weiter wurden das Hg-, Cu-, As-, Sb-, Bi-, Fe-, Cr- u. Zn-Salz bereitet. Entgegen COHEE u. St. John (vgl. C. 1934. II. 2144) enthält das Pb-Salz kein 4-wertiges Pb, Erklärung ihres Befundes durch unzweckmäßige Darst. des Salzes. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 7. 105-06. 1935. Battle Creek, Mich. General Foods Corporation.) GROSZFELD.

Marcello Bachstez und Guido Cavallini, Beitrag zur Kenntnis südamerikanischer Drogen. I. Uber "Bixol", ein neuer Alkohol aus dem Ol von Bixa Orellana. — II. Über die chemische Zusammensetzung von Canavalia obtusifolia. Samen von Bixa Orellana wurden mit Aceton extrahiert. Beim Abkühlen der Lag. krystallisiert Bixin aus. Die Acetonlsg. wird abgedampft, der Rückstand verseift. Man erhält ea. 2,5% Unverseifbares, welches nach WINTERSTEIN mit aktiviertem Al, O3 fraktioniert wird. Nachweisbar waren Ergosterin u. D-Vitamin. Der nicht adsorbierte Anteil wurde im Vakuum dest. u. lieferte hierbei 0,58% (auf Samen berechnet) einer Bixol genannten Verb., ein dunkelgrünes, ziemlich fl., blütenartig riechendes, stark nach Petersilie sehmeckendes Öl, D.<sup>22</sup> 0,8845, der Bruttoformel C<sub>18</sub>H<sub>30</sub>O mit 4 Doppelbindungen, n<sub>D</sub><sup>22</sup> = 1,5078, Mol.-Refr. 87. Färbt sich mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> blutrot, mit SbCl<sub>3</sub> in Chlf. grün, schnell unter Trübung in Blau übergehend. Mit Br. zunächst grün, dann blau. Die Verb. läßt sich nicht mit W.-Dampf dest. Bei Oxydation mit BECKMANNscher Mischung entsteht der entsprechende Aldehyd, ein bräunliches Öl, dessen Semicarbazid furblose Lamellen, F. 96—97°, bildet. — Bixol ist anscheinend ein olefin. Sesquiterpenalkohol mit 4 Doppelbindungen u. dürfte der Formel

CH.  $CH_s$   $C=CH-CH_s$   $C=CH-CH_s$   $C=CH-CH_s$   $C=CH-CH_s$   $C=CH-CH_s$   $CH_s$   $CH_$ 

entsprechen. - Die Best. der Nährstoffe der Samen von Canavalia obtusifolia ergab in %: 10,42 W., 2,50 Asche, 0,65 Fett, Rohprotein 26,5, verdauliches Protein 24,8, Starke 53,77, Lecithin-P2O5 0,106. Sie gleichen somit sehr den Samen von Canavalia ensiformis. (Chim. e Ind. [Milano] 17. 650-52. Okt. 1935. Mailand.) GRIMME.

## E. Biologische Chemie. Physiologie. Medizin.

E, Allgemeine Biologie und Biochemie.

J. R. Hosking, Neuere chemische Untersuchungen über das Krebsproblem. Referat über die Chemie der krebserzeugenden Stoffe im Teer. (New Zealand J. Sci. Technol. 17. 550-52. Dez. 1935.) KREBS.

E. L. Outhouse, Phosphorsäureester in normalem und in malignem Gewebe. Die Mehrzahl tier. Gewebe enthält säurelösliche Phosphate, die nicht mit bas. Ph-Acetat fällbar sind. Tumorgewebe zeigt die höchste, Muskelgewebe die niedrigste Konz. Aus der Phosphatfraktion des Tumorgewebes, die mit Ph-Acetat fällbar ist, wurde ein Körper der Formel C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>O<sub>8</sub>NPBa isoliert u. ferner Aminoāthylalkoholphosphat. Der letztere Körper ist vermutlich auf partielle Hydrolyse von Cephalin zurückzuführen. (Trans. Roy. Soc. Canada. Sect. V. [3] 29. 77—84. 1935.)

Charles Achard und Maurice Piettre, Untersuchungen über die Proteide der Krebszelle. Bestst. von Albumin u. Globulin in Extrakten von Spontaneareinomen

ergeben für Globulin etwa 5-mal höhere Werte als für Albumin. (C. R. hebd. Béances Acad. Sci. 201. 751-53. 28/10. 1935.) Krebb.

Frederick H. Scharles, M. Dwight Baker und William T. Salter, Die Alykolyse verschiedener Substrate in Extrakten aus Surkomgewebe und aus Muskel, Extrakts aus Mausesarkom, die durch Behandlung des frischen eisgekühlten Gewebes mit Ringerlsg. erhalten wurden, bildeten Milchsäure aus Hexosediphosphat, jedoch nicht aus Glucose oder Glykogen. Hexosemonophosphat wurde langsam zu Milchsäure gesnalten. Adenosintriphosphorsaure übte im Gegensatz zum Muskelextrakt keinen Einfluß auf die Milchsaurebldg, des dialysierten Sarkomextraktes aus. (Amer. J. Cancer 25, 122--29, 1935. Boston, Harvard Univ.)

A. Lasnitzki und O. Rosenthal, Über den Einfluß der Kationen auf dan Ultr. vermögen der Tumorzelle. 5. Mitt. Calcium und Magnesium. (1. Teil.) (4. vgl. C. 1933. II. 3158; vgl. auch C. 1935. II. 2532.) Die anaerobe Gärung von Rattenimplantationstumoren wird durch Ca nicht beeinflußt, wenn dieses nach einer Gärperiode in K. u. Ca-freier Ringerlsg. in verschiedenen Konzz. dem Medium hinzugefügt wird. Ebenso wirkungslos wie Ca erweist sich Mg. Beide Kationen verhalten sich demnach anders wie K, das unter den gleichen Bedingungen eine Zunahme der Gärintensität herbeiführte. (Biochem. Z. 281. 395-401. 2/11. 1935. Berlin, Biochem. Lab. d. Univ.-Inst. f. Krebsforschung an der Charité.)

O. Schürch und A. Winterstein, Über die krebserregende Wirkung aromalischer Kohlenwasserstoffe. Die carcinogene Wrkg. von 3,4-Benzpyren wird an chromatograph, gereinigten Präparaten bestätigt. Tetrahydrobenzpyren u. 3'-Methyl-3,4-benzpyren zeigten keine carcinogene Wrkg., ebensowenig reines Chrysen. Das im käuflichen Chrysen enthaltene 1,2-Benzcarbazol scheint carcinogenet. zu wirken. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 236. 79—91. 1935. Heidelberg, Kaiser-Wilh.-Inst. f. med. Forschg. u. Zürich, Chirurg. Klin.)

Alexander Haddow, Die Wirkung von polycyclischen Kohlenwasserstoffen auf das Wachstum des Jensenschen Rattensarkoms. Carcinogene KW-stoffe (1.2.5.6-Dibenzanthracen, 1.2-Benzpyren, 5.6-Cyclopenteno-1.2-benzanthracen, 1.2-Benzanthracen) hemmten das Wachstum von überimpften Sarkomen, während Anthracen u. Phenanthren wirkungslos waren. (Nature, London 136. 868—69. 30/11. 1935. Edinburg, Univ., Bakteriol. Inst.)

Isabella H. Perry, Die Wirkung von fortgesetzter Blausäurebehandlung auf das Wachstum des Körpers und von Tumoren der Ratte. Blausäureinhalation hemmt das Wachstum junger Ratten u. führt zur Rückbldg. von JENSENschen Sarkomen. Letale u. wirksame Dosis liegen jedoch sehr nahe beieinander. (Amer. J. Cancer 25. 592—98. Nov. 1935. Univ. of California.)

Hendry C. Connell, Das Studium und die Behandlung des Krebses mittels proteolytischer Fermente. (Vorl. Mitt.) Steriles Tumorgewebe wurde mit Bacillus histolyticus geimpft u. 4—6 Tage anaerob bei Korpertemp. gehalten. Filtrate solcher Kulturen durch Berkefeld-Kerzen wurden intravenös oder intramusculär Krebskranken injiziert. Vf. beschreibt Heilerfolge. (Canad. med. Ass. J. 33. 364—70. Okt. 1935. Kingston, Canada.)

M. Datnow, B. Beilensohn, G. F. Howard, I. M. Heilbron, T. N. A. Jeffcoate und W. J. Dilling, Eine Untersuchung des Wertes von Bleiverbindungen für die Behandlung von malignen Tumoren. Die Darst. von 27 Organo-Bleiverbb. (Bleisalze organ. Säuren) wird beschrieben. Die Toxizität der Substanzen (Wrkg. auf Blutdruck, Puls, Atmung) wurde geprüft, u. geeignete Stoffe wurden am Brown-Pearceschen Kaninchen Tumor geprüft. Ruckbildung von Tumoren wurde nach Injektion von Pb-Salzen von Benzolsulfonylglycin (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>·NH·CH<sub>2</sub>·COOH), p-Jodbenzolsulfonylglycin, Toluol-2,4-disulfonylglycin [CH<sub>3</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(SO<sub>2</sub>NH·CH<sub>2</sub>·COOH)<sub>2</sub>], m-Carboxybenzolsulfonylglycin (COOH·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>2</sub>NH·CH<sub>2</sub>·COOH) u. Phenylthioglykolsäure beobachtet. (Amer. J. Cancer 24. 531—48. 1935. Liverpool, Univ.)

Marc Klein, Histoire des origines de la théorie cellulaire. Paris: Hermann et Cie. (74 S.) 15 fr.

E2. Enzymologie. Gärung.

C. Antoniani, Über die biochemische Reaktionsfähigkeit des Glucosons. Während Methylglyoxal u. Phenylglyoxal durch die Ketonaldehydmutase gekeimter Schoten glatt in Milchsäure bzw. Phenylglykolsäure umgewandelt werden, bleibt Glucoson unter den gleichen Bedingungen unverändert. (Biochim. Terap. sperim. 22. 597—99. 31/12. 1935.) OHLE. Herbert E. Longenecker und D. E. Haley, Ricinuslipase, ihre Natur und

Herbert E. Longenecker und D. E. Haley, Ricinuslipase, ihre Natur und Spezifität. Ein trockenes, stabiles u. hochakt. Präparat von Ricinuslipase wurde dadurch erhalten, daß man enthülste Ricinussamen mit niedrig sd. Petroläther extrahierte u. die Rückstände pulverisierte u. durchsiebte. Die Haltbarkeit solcher Präparate ist auch über lange Zeiträume beträchtlich. Die Best. der Lipaseaktivität erfolgte mit einer Öl-W.-Suspension unter Zusatz von Essigsäure bei pH = 4,8 u. bei einer Temp. von 37°. Die Rk. wurde durch Eingießen in 95°/oig. A. unterbrochen. Die freigesetzten Fettsäuren wurden mit ¹/10-n. Alkali u. Phenolphthalein als Indicator titriert. Verschiedene Öle werden in folgender Reihenfolge ihres Ursprungs gespalten: Erdnuß. Ricinus, Getreide, Baumwollsamen, Sojabohne, Raps, Olive, Leinsamen, Klauen, Pfirsichkerne, Cocosnuß, Wal, Fisch u. Sperma. Ein Vergleich der gespaltenen Mole zeigt, daß eine Spezifität in bezug auf die verschiedenen Glyceride nicht zu bestehen scheint. (J. Amer. chem. Soc. 57. 2019—21. Nov. 1935. The Pennsylvania State College, Landw. u. Biolog.-chem. Lab.)

M. L. Caldwell und S. E. Doebbeling, Eine Untersuchung über Konzentration und Eigenschaften von zwei Amylasen des Gerstenmalzes. Die beiden Malzamylasen

M. L. Caldwell und S. E. Doebbeling, Eine Untersuchung über Konzentration und Eigenschaften von zwei Amylasen des Gerstenmalzes. Die beiden Malzamylasen wurden in einen hohen Reinheitszustand übergeführt. Hier zeigte sich, daß die bei unreineren Prodd. gefundenen Unterschiede hinsichtlich der Wirkungsbedingungen u. der Hitzestabilität nicht mehr zutreffen. Ebenso ergab sich keine Notwendigkeit zur Annahme bestimmter Aktivatoren oder Kinasen. Beide Typen der hoebgereinigten Amylasen sind frei von Kohlenhydraten, zeigen aber positive Eiweißfarbrkk. In Ggw. von 0,01 mol Acetatpuffer u. bei 40° liegt das Optimum der verzuckernden Wrkg. für

beide Amylasen bei  $p_H=4,3-4,6$ . Unter ahnlichen Bedingungen liegt auch das Optimum der amyloklast. Wrkg. der Amylase mit vorwiegend dieser Eig. bei  $p_H=4,3-4,7$ . — Nähere Einzelheiten für die Trennung der beiden Amylasen werden nicht mitgeteilt. (J. biol. Chemistry 110. 739-47. 1935. New York, Columbia-Univ., Abt. für Chemie.)

Charles Samuel Hanes, Die reversible Hemmung der β-Malzamylase durch Ascorbinsäure und verwandte Stoffe. Behandlung von  $\beta$ -Malzamylase mit reduzierter Form von Ascorbinsäure verursacht eine Hemmung, die aber nicht sofort eintritt, sondern bis zum Maximum gewisse Zeit braucht. Wahrend verlangerter Vorbehandlung des Enzyms mit Ascorbinsäure tritt eine geringe Regeneration der Aktivität in Erscheinung. Redukton u. Dioxymaleinsäure hemmen das Enzym gleichfalls; die Effekte äquivalenter Konzz. von Ascorbinsaure u. Redukton sind von gleicher Größenordnung, die merklich größer als bei Dioxymaleinsaure ist. Bei Vorbehandlung des Enzyms mit Redukton u. Dioxymalcinsāure zeigt sich eine ziemlich rasche Regeneration der Aktivitāt. Diese Aufhebung der Hemmung dürfte auf oxydativer Zerstörung des Dienolsystems beruhen. Der Vf. spricht dem Enzym Schutzwrkg. für Ascorbinsaure zu, dagegen beschleunigte Zerstorung für Redukton u. Dioxymaleinsaure. Durch vorhergehende Luftoxydation werden alle drei Substanzen unwirksam. Methylenblau u. Ferricyanid (das allein eine sehr geringe hemmende Wrkg. auf das Enzym besitzt) hebt die Hemmung durch Ascorbinsaure auf; in gleichem Sinne wirkt bei allen drei Dienolen Blausaure, Natriumbisulfit, Cystein, Thiosalicylsaure u. Thioessigsaure. Ferrosulfat hat geringen Einfluß auf die Hemmung durch Ascorbinsaure, aber Spuren von Kupfer steigern die Hemmung. Ausschluß von O. beeinflußt den Verlauf der Hemmung. (Biochemical J. 29. 2588—2603. Nov. 1935. Toronto, Ontario Research Foundation.) DANNENBAUM.

Toshio Kitano, Zur Kenntnis der Takaamylase. I.—III. I. Über die aus Stärke bei der Wirkung der Takadiastase gebildete Glucosemenge. II. Über Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der amylolytischen und der maltatischen Wirkungen. III. Über die optimale Wasserstoffionenkonzentration bei der Wirkung der Takadiastase. Der Mechanismus der Stärkeverzuekerung durch Takadiastase (I) bzw. ein Enzymgemisch aus A. oryzae ist wegen der Anwesenheit von Amylase u. Maltase ein verwickelter Vorgang. Außer Dextrinen u. Maltose wurde als Zwischenprod. ein Trisaccharid beobachtet, das bei weiterer Spaltung Maltose + Glucose lieferte. Das mehr oder weniger stark reduzierende Trisaccharid ist in 95% a. ziemlich II. Bei Verzuekerung mit einer sehr verd. I-Lsg. verläuft die Hydrolyse monomolekular. Bei höheren Konzz. von I sinkt die Verzuekerungsfähigkeit, während der maltatische Abbau stets monomolekulat bleibt. Ein auf Sojabohnen gezogener Stamm von A. oryzae lieferte ein Enzymgemisch (Sojanase), dessen Amylase sich ähnlich wie die von I verhält, während die Verzuekerungsfähigkeit außerst klein ist. Es wird also die Stärke durch I relativ rasch zur Maltose abgebaut u. nachher langsamer zu Glucose hydrolysiert. Das bei verschiedenen Tempp. (20—70%) gemessene optimale ph der maltat. Wrkg. von I (4,1 bis 4,8) ist stets niedriger als das der amylolyt. (4,7—6,1), wodurch sich die Verschiebung der optimalen [H+] der amylolyt. Wrkg. nach der sauren Seite bei längerer Einw. von I gut verstehen läßt. Die Maltosespaltung wurde nach Bertrand verfolgt. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 38. 376B—88B. 1935. Kyoto, Kaiserl. Univ. [Nach dtsch Ausz. ref.])

O. Meyerhof, Über die Wirkungsweise der Hexokinase. Die Hexokinase wirkt zum Teil durch Umesterung des Zuckers mit Adenylpyrophosphat u. läßt sich daher auch durch die Heterophosphatese von EULER u. ADLER (C. 1935. II. 3931) ersetzen. Bringt man Glucose u. Adenylpyrophosphat mit Hexokinase (ohne Muskelferment) 15—30 Min. zusammen, so entsteht, ohne Änderung des anorgan. Phosphats, Hexosemonophosphat u. Adenylsäure (2 Glucose + Adenylpyrophosphat → 2 Hexosemonophosphat + Adenylsäure). Wird dieses Fermentgemisch nachträglich aufgekocht u. zu frischem Muskelextrakt gesetzt, so entsteht eine gewisse Menge Milchsäure. Die EULERsche Heterophosphatese veranlaßt eine schnellere Umesterung, aber keine größere Milchsäurebldg. Dagegen entsteht keine Milchsäure, wenn man Glucose allein oder Adenylpyrophosphat allein mit Hexokinase bebrütet u. dann das aufgekochte Fermentgemisch mit Muskelextrakt u. den übrigen Komponenten versetzt. Jedoch entsteht fünfmal so viel Milchsäure, bei gleich zeitiger Einw. von Muskelferment u. lebender Hexokinase auf Glucose, auch bei viel geringerem Geh. an Adenylpyrophosphat. Durch fortwährenden Kreislauf des letzteren zwischen den verschiedenen Phosphorylierungsstufen wird dann die anwesende Glucose unter gleichzeitiger Veresterung

des anorgan, Phosphats vollständig umgesetzt. Im Falle der Vorbehandlung mit Hexokinase reagiert aber offenbar nur der dabei schon veresterte Zucker nachträglich mit dem Muskelenzym. (Naturwiss. 23. 850-51. 13/12. 1935. Heidelberg, Inst. f.

Physiol., Kaiser-Wilhelm-Inst. f. med. Forschung.)

Weidenhagen.

Hellmut Bredereck und Hans Beuchelt, Über phosphatische Wirkung des Emulsins. Bei Einw. von hochwertigem Mandelemulsin (β-Glucosidasewert = 7) auf Mononucleotide (Guanyl-, Hefeadenyl-, Cytidyl-, Uridylsaure) u. Hefenucleinsaure wurde bei  $p_H = 5,0$  starke Abspaltung von Phosphorsäure festgestellt. Im Falle der beiden Purinnucleotide wird die glykosid. Bindung nicht angegriffen. Glycerinphosphorsaure zeigt ebenfalls, wenn auch weniger rasch, Phosphorsaureabspaltung. Ohne Ferment tritt bei  $p_H = 5.0$  kein Spaltung ein. Das Verf. eignet sich für präparative Zwecke. (Naturwiss. 24. 107—08. 14/2. 1936. Leipzig, Chem. Lab. d. Univ.) WEIDENHAGEN.

Shin-ichiro Fujise und Mitsuo Iwakiri, Dismutative Umwandlung von p-Tolylglyoxal in l-p-Methylmandelsäure unter Einwirkung des Enzyms frischer Zellen. p-Tolylglyoxal, CH3 · CaH1 · COCHO (I), dargestellt aus p-Methylacetophenon über Isonitroso-pmethylacetophenon, wurde durch frisches Muskelfleisch von Karpfen zu l-p-Methylmandelsaure (II) dismutiert. Nach dem Rohertrag an II war die Ausbeute fast quantitativ. Nach Umkrystallisation aus Bzl. hatte II F. 131—131,5°,  $[\alpha]_D^{18}$  in alkoh. Lsg. = — 146,7°. Synthet. durch Spaltung von p-Methylmandelsäure mit Cinchonin dargestellte l-p-Methylmandelsäure hatte F. 131° u.  $[\alpha]_D^{14} = -148°$ ; die opt. Reinheit des Dismutationsprod. betrug also 99,1%. Phenylglyoxal wurde durch Karpfenmuskel etwas schneller dismutiert als I; der opt. Reinheitsgrad der gebildeten l-Mandelsäure betrug 91,6%. (Biochem. Z. 283. 298-300. 9/1. 1936. Sendai, Univ., Chem. Inst.) Kob.

R. Feulgen, Die Darstellung der b-Thymonucleinsäure mittels der Nucleogelase. Bei der Darst. von Thymusnucleinsäure tritt stets eine partielle Depolymerisierung ein, die in einem willkurlichen Punkte unterbrochen wird. Die erhaltenen Prodd. stellen somit nicht die genuine, hochpolymere a-Form der Thymonucleinsäure dar, sondern sind undefinierbare Gemische der verschiedensten Depolymerisationsstufen. Vf. glaubt, daß es vielleicht gar keine Methode zur Darst. der a-Form geben kann, u. stellt mit Hilfe der Nucleogelase aus "pancreatinum absolutum (MERCK)" die reine nicht gelatinierende b-Form her. Zwei Arbeitsweisen sind möglich u. naher beschrieben. Entweder wird das Ausgangsmaterial mit Pankreatinlsg. "verdaut"; dann ist eine Aufschließung der Zellkerne gar nicht nötig; oder man stellt sich durch Verflüssigung der Organmasse mit NaOH u. Fallung mit A. ein die a-Form enthaltendes Vorprod. her, das dann sekundar depolymerisiert wird. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 238. 105-10. 22/1. 1936.)

Ade T. Milhorat, Leberarginase bei Myasthenia gravis. Ein Beitrag zur Frage des Ursprunges von Kreatin. In einem Fall (14-jahr. Knabe) von Myasthenia gravis verbunden mit beträchtlicher Kreatinurie wurde in der Leber ein n. Geh. an Arginase gefunden, so daß im Gegensatz zu der Annahme von EDLBACHER u. RÖTHLER (C. 1926. I. 964) die Ausscheidung von Kreatin nicht auf einen Mangel an Leberarginase zurückgeführt werden kann. (J. biol. Chemistry 111. 379-84. 1935. New York Hosp.) BERS.

E. J. Bigwood und J. Thomas, Uber das Vorhandensein einer Indophenoloxydase in der Milch und über das Problem der oxytropen Dehydrasen. Rohe Milch enthält eine Indophenoloxydase, deren Wrkg. durch KCN gehemmt wird. Die Ggw. dieses Fermentes verleiht den Dehydrasen der Milch ihren oxytropen Charakter. Vff. halten es nicht für bewiesen, daß es Dehydrasen gibt, die einen ihnen eigenen oxytropen Charakter aufweisen. Dieser wird vielmehr oft durch eine Oxydase hervorgebracht. In anderen Fällen ist es auch möglich, daß wasserstoffübertragende Pigmente durch Dehydrasen reduziert werden u. daß die Leukoverbb. ihrerseits an der Luft wieder autoxydabel sind. (Ann. Physiol. Physicochim. biol. 11. 937-41. 1935. Brüssel, Univ., Biolog.chem. Lab. des Solvay-Inst. für Physiologie.)

G. Wolff, Labferment und Labgerinnung. Allgemeines über Herst. u. Eigg. des

Labferments. (Pharmaz. Ztg. 81. 153-55. 5/2. 1936.) HESSE.

John St. Leger Philpot, Das Verhalten des Pepsins in der Ultrazentrifuge nach alkalischer Inaktivierung. Wenn Pepsin auf pH = 7 oder höher gebracht wird, sinkt der sedimentierte Anteil konstant, obgleich das Protein homogen bleibt. Wenn das so behandelte Pepsin zurück zum pH = 4 gebracht wird, steigt die Sedimentation stark an u. das Protein wird weniger homogen. Der Anstieg ist um so größer, je geringer der p<sub>H</sub>-Wert ist, bis schließlich bei p<sub>H</sub> = 3,8 das Protein vollig gefallt ist. Der Anstieg ist annahernd unabhangig vom Anfangswert des pH zwischen pH = 6,7 u.

p<sub>H</sub> = 11; beträgt der Anfangswert 6,7, so muß zur Erzielung einer Wrkg. derselbe einige Zeit gehalten werden. Diese Ergebnisse zeigen, daß alkalinaktiviertes Pepsin durch seine Homogenität von anderen denaturierten Proteinen unterschieden ist, doch ist es so verändert, daß es leichter durch Säure "denaturiert" wird. Der Vf. glaubt, daß das p<sub>H</sub>, bei dem die Inaktivierung stattfindet, auf die Natur des Endprod. keinen wesentlichen Einfluß hat. (Biochemical J. 29. 2458—64. Nov. 1935. Upsala, Departm. of Physical Chemistry, Oxford, Departm. of Biochemistry.)

Dannenbaum.

Th. Wagner-Jauregg, Isolierung von Adenosintriphosphorsaure aus Hefe. Vf. extrahiert 200 g Hefe mit Trichloressigsäure bei  $0^{\circ}$  u. isoliert über das Ca- u. Hg-Salz 60 mg adenosintriphosphorsaures Silber. Diese Verb. war in bezug auf die opt. Drehung mit dem aus Kaninchenmuskel isolierten Prod. ident. Auch in bezug auf die Wrkg. als Phosphatdonator im System der Glucosedehydrierung u. auf die Fähigkeit, einen Cu-Komplex zu bilden, war kein Unterschied zwischen Muskel- u. Hefeadenosintriphosphorsäure festzustellen. Weiter erhielt Vf. aus Hefe eine Verb., die möglicherweise Inosinpyrophosphorsäure darstellt. Die opt. Drehung der freien Adenosintriphosphorsäure gibt  $\hat{V}$ f. mit  $[\alpha]_D = -30,9^{\circ}$  an. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 238. 129–30. 22/1. 1936.)

Chem. 238. 129—30. 22/1. 1936.)

N. Floresco, Wirkung von Quecksilberdampfen auf Bierhefe. Hg-Dampfe beeinflussen die Farbänderung, Gewichtsverminderung u. die Konsistenz der Bierhefe stärker als Wasserdämpfe oder Luft. Geringe Mengen Hg-Dampfe aktivieren die Garung u. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Zers. durch Hefe, große Mengen Hg-Dampf wirken hemmend auf diese Prozesse. Entfernt man die Hg-Dämpfe nach kurzer Einw.-Zeit, so erlangen die Fermente wieder ihre n. Aktivität. Auch eine Gewöhnung wurde beobachtet. Hg-Dampf in W. hat dieselbe Wrkg. Bei der H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Zers. durch n. Hefe ist die Temp.-Erhöhung fast doppelt so groß wie bei Hefe, die durch Hg-Dämpfe beeinflußt ist. (Bul. Fac. Ştiinte Cernauti 8. 296—306. 1935. [Orig.: franz.])

N. Floresco, Der Einfluß des elektrischen Schwingungsfeldes einer Argonröhre auf Bierhefe. Das elektr. Schwingungsfeld einer Argonröhre verstärkt die beiden Eigg. der Bierhefen: die alkoh. Gärung u. die H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Zers. (Bul. Fac. Ştiintę Cernauti 8. 167—71. 1935. [Orig.: franz.])

KOBEL.

Lucien Plantefol, Die Komplementäroxydationen der Selbstgärung bei den Hefen. Bringt man eine aus ihrem Kulturmilieu isolierte Hefe aus einer N-Atmosphäre in Luft, so erkennt man meist die Komplementäroxydationen der Selbstgärung an einer Erhöhung des O<sub>2</sub>-Verbrauchs u. einer Senkung des Atmungsquotienten CO<sub>2</sub>: O<sub>2</sub>. Wichtig sind die spezif. Differenzen. Bei Verss. von kurzer Dauer hat S. Ludwigii relativ starke Komplementäroxydationen. Bei S. cerevisiae findet sich kein Anzeichen für das Vorhandensein von Komplementäroxydationen. Verss. von langer Dauer bekräftigen diese Resultate. Bei einer Hefe wie S. Ludwigii ist aus dem Gesamtgaswechsel der Anaerobiose u. der Komplementäroxydationen nach Rückkehr in Luft zu ersehen, daß durch Selbstgärung ebensoviel Moll. abgebaut werden wie in den Vergleichen durch Atmung. Bei anderen Hefen ist die Selbstgärung durch Giftwrkg. beschränkt. — Diese Befunde werden bestätigt durch Bestet. des Gaswechsels bei fallender O<sub>2</sub>-Tension. — Für S. Ludwigii wurde als Quotient der Komplementäroxydationen (gebildete CO<sub>2</sub>: verbrauchtem O<sub>2</sub>) 0,68 bestimmt. (Ann. Physiol. Physiochim. biol. 11. 427—60. 1935.)

chim. biol. 11. 427—60. 1935.)

J. van Beynum und J. W. Pette, Zuckervergärende und lactatvergärende Buttersäurebakterien. (Zbl. Bakteriol., Parasitenkunde Infektionskrankh. Abt. II. 93. 198 bis 212. 6/12. 1935. Hoorn, Niederlande, Bakteriolog. Abt. d. Staatlichen landwirtschaftlichen Versuchsstation. — C. 1935. I. 3065.)

KOBEL.

Dino Ponte, Über die Bildung von Citronensäure aus Inulin. Nach Verss. des Vf. bilden Penicillium luteum purpurogenumu. P. crustaceum (L.) Fries auf inulinhaltigem Nährboden geringe Mengen Citronensäure. (G. Farmac. Chim. Sci. affini 84, 164, 67, 1925 Turin)

Chim. Sci. affini 84. 164—67. 1935. Turin.)

V. S. Butkevitsch und M. S. Gajevskaja, Die Ausbeute von Citronensäure aus Zucker als Grundlage für die Beurteilung der Reaktionsschemata. (Vgl. C. 1935. II. 63.) Verss. über die Citronensäuregärung aus Glucose u. Rohrzucker mit Aspergillus niger, Stamm 1 a, haben ergeben, daß im wesentlichen nur die Glucose zur Citronensäurebldg. benutzt wird. Die darauf bezogenen Ausbeuten sind bei Rohrzucker besser als bei Glucose u. betragen im ersten Falle über 90% der Theorie, im 2. Falle etwa 80% der Theorie. Vff. lehnen daher die Auffassung von Bernhauer ab, daß der Zucker erst ähnlich wie bei der alkoh. Gärung in Verbb. der C<sub>3</sub>-Reihe zerfällt, da in diesem

Falle nicht so hohe Ausbeuten (maximal 71% des angewendeten Zuckers) an Citronensäure entstehen könnten. Lediglich die Schemata von RAISTRICK-VIRTANEN u. von BUTREVITSCH stehen mit diesen Ergebnissen im Einklang. (C. R. [Doklady] Acad. Sei. U. R. S. S. [N. S.] 1935. III. 405—08. Moskau, Confectionery Research 1984.)

### E4. Pflanzenchemie und -physiologie.

G. Mackinney, Über die plastischen Pigmente der Sumpf-Flachsseide. Vf. konnte neben einer geringen Menge Chlorophyll α- u. β-Carotin, γ-Carotin, Lycopin u. Rubixanthin aus Cuscuta subinclusa u. Cuscuta salina isolieren. Ein ungewöhnlich hoher Geh. an unverseifbarem, farblosem Material verhinderte die exakte Reinigung der Farbstoffe. Nach Vf. stellt die Sumpfdotter die wichtigste Quelle für γ-Carotin dar. (J. biol. Chemistry 112. 421—24. Dez. 1935. Stanford, Univ. [Californien].)

Ernest Anderson, Die Isolierung von Pektinsubstanzen aus Holz. Aus dem Saftholz u. der Cambiumschicht der schwarzen unechten Akazie, Robinia pseudacacia L., wurden aus ersterem 2, aus letzterer 3 Pektinsubstanzen isoliert. Einige davon ähneln in der Zus, stark den Pektinsäuren, andere der aus gewöhnlichem Citruspektin erhaltenen Polygalakturonsäure. Diese Substanzen wurden in Ca-Pektat übergeführt, dessen Zus, dem aus Citruspektin gewonnenen Ca-Pektat sehr nahe kam. Sowohl in Ca-Pektat aus Cambium wie aus Saftholz wurde d-Galakturonsäure festgestellt. Die Zucker wurden nicht identifiziert, augenscheinlich fehlten jedoch Methylpentosen. Indirekt wurde ermittelt, daß Saftholz weniger als 30/6 u. das Cambium weniger als 130/6 Pektinsubstanzen enthält. (J. biol. Chemistry 112, 531—39. Jan. 1936. Stanford Univ. [Cal.]; Tueson, Univ. of Arizona.)

M. W. Parker, Physikalische und chemische Eigenschaften der löslichen Polysaccharide im türkischen Willen. Die wasserlöslichen Polysaccharide aus dem Endosperm des türk. Weizens wurden isoliert u. durch Elektrodialyse in eine α- u. eine β-Fraktion zerlegt. Die eine Fraktion wanderte zur Anode u. schied sich als gelatinöse M. ab, während die andere Fraktion eine Suspension war. Die physikal. u. ehem. Eige dieser Polysaccharidfraktionen wurden miteinander u. mit denen von α- u. β-Amylose verglichen. Mit zunehmender Reifung des Kornes kommen manche Eige, der α- u. β-Praktion den Eige, der α- u. β-Amylose näher. Sie sind aber weit von den Eige, der Dextrine entfernt. (Plant Physiol. 10. 713—25. 1935.)

Geoffrey F. Asprey, Über die Zusammenhänge zwischen Exosmose und Salzabsorption bei mit verschiedenen Salzlösungen vorbehandeltem Kartoffelknollengewebe. (Vgl. C. 1983. II. 3858.) Behandlung von Kartoffeln mit NaCl. KCl u. LiCl vergrößert, mit CaCl, verringert eine nachfolgende Absorption von NH<sub>2</sub> u. die Exosmose der Elektrolyte in dest. W., wobei die Dauer der Chlorideinw. nur geringen Einfluß auf der Verlauf der Exosmose ausübt. Eine Waschung nach der Salzbehandlung reduziert die relative Absorption u. Exosmose. Behandlung mit AlCl<sub>3</sub> führt zur Verkleinerung der NH<sub>3</sub>-Absorption. aber zu einer Vergrößerung der Exosmose, wohl bedingt durch die saure Rk. des AlCl<sub>3</sub>. (Protoplasma 24. 497—504. Dez. 1935. Glasgow.) GRIMME.

I. D. Jewssejew, Kritische Perioden in der mineralischen Ernährung von Kulturpflauzen. Bei W. Kulturen assimiliert Hafer in der ersten Entw.-Dekade aus stärker konz. Lsg. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> mit geringerer Intensität als aus weniger konz. Lsg. Wird während einer ganzen Wachstumsperiode eine P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Gabe von 0,004 g l angewandt, dann leidet die Pflanze unter Phosphathunger, bei 0,015 g P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> im Liter erfolgt die Entw. n. Die größte Wrkg, reigen höhere P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Gaben gegenüber geringeren bei Anwendung in der zweiten, dritten u. vierten Dekade der Wachstumsperiode des Hafers. — In Bodenverss, zeigt Flacks den stärksten P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Bedarf in den ersten Wachstumsperioden bis zum Beginn der Knospenbldg. Die Zugabe von P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in dieser Periode verbessert die Ernte ebenso wie die Zugabe vor der Aussast. Dagegen wird eine merkliche Verminderung der Ernte beobachtet, wenn P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> erst nach dieser Periode angewandt wird. Auch der N-Bedarf ist bei Flachs am größten in der Periode vor der Knospenbldg. Zugabe von N in dieser Periode verbessert die Ernte deutlich gegenüber der Zugabe vor Aussast. (Bull. Acad. Sci. U. R. S. S. [russ.: Iswestija Akademii Nauk S. S. S. R.] [7]. 1985. 41—40.)

A. A. Saitzewa, Zur Frage des Einflusses der Bodenaustroeinung auf die Photosynthese und die Atmung der Pflanzen. An 5 Weizensorten (Lutescens 329 u. 062, Kooperatorka, Hordeiforme 010 u. 432) wird die Photosynthese u. Atmung bei W- Mangel in den Blättern einerseits u. bei W.-Zugabe andererseits untersneht. Bei 4 Sorten (allen außer Lutescens 329) läßt die Atmung beim Welken erheblich nach. Nach Wiederzugabe von W. zeigten alle innerhalb 24 Stdn. nach dem Welken erholten Pflanzen noch verminderte Atmung, nach 40-48 Stdn. war dies noch bei 4 Sorten der Fall (stets verglichen mit Kontrollpflanzen). Es sind demnach hei zeltweiser Bodenaustrocknung noch keine erheblichen Verluste an Trockensubstauz durch Atmung zu erwarten. Die Photosynthese war bei allen 5 Sorten in der Erholungsperiode anschließend an die W.-Zugabe nach dem Welken verstärkt. Die zur Erholung u. Verstärkung der Photosynthese nach dem Welken erforderliche Zeit beträgt von der W.-Zugabe an 20-40 Stdn. Die verstärkte Photosynthese wird sowohl hel langandauerndem u, wiederholtem Welken, als auch bei einzelnen kurzen Welkperioden beobachtet. Die Periode der gegenüber nicht vorgewelkten Pflanzen erhöhten photosynthet. Energie halt mehrere Tage an, es folgt dann eine allmähliche Abnahme bzw. Angleichung. Wiederholtes Welken mit anschließender Wässerung erhöht wieder die Energie der CO<sub>2</sub>-Assimilation. Es handelt sich offensichtlich um die Nachholung von Verlusten an Trockensubstanz, die durch den W.-Mangel hedingt waren. (Bull. Acad. Sci. U. R. S. S. [russ.: Iswestija Akademii Nauk S. S. S. R.] [7] 1935. 19-40.) R. K. Mil. \* H. David Michener, Wirkung von Äthylen auf Pflanzenwachstumshormon. Nach A. E. HITCHCOCK sollen Äthylen, Heteroauxin u. andere Substanzen die gleiche Wrkg. auf die Pflanze besitzen. Dies trifft aber nicht für alle Fälle zu. Während z. B. beim Heteroauxin die Zunahme der Größe der Avenacoleoptile von der angewandten Menge abhängt, ist dies beim Äthylen nicht der Fall. Haferkeimlinge, die für 24 Stdn. in Luft mit einem Geh. von  $0.001^{9}/_{0}$ ,  $0.29/_{0}$  u.  $2^{9}/_{0}$  an Äthylen gehalten wurden, zeigten alle die gleiche Größenzunahme, die etwa  $30^{9}/_{0}$  kleiner war als die der Kontrollen mit Heteroauxin. Das Wachstum hängt also nicht von der Konz. des Äthylens ab u. dieses wirkt nicht als Wachstumshormon. Ein zweiter Vers. wurde mit Erhsenkeimlingen angestellt. Während Heteroauxin eine Zunahme der Zahl der Wurzeln bewirkt, wurde dies in einer Äthylenatmosphäre nicht beobachtet. In einem dritten Vers. wurden Salixstecklinge benutzt. Vier Gruppen wurden verschieden behandelt: 1. Kontrollen; 2. 0,1% Athylen für 2 Wochen; 3. Heteroauxin, das in Form einer Lanolinpaste in die Pflanzenspitze gebracht wurde, u. 4. Behandlung mit Heteroauxin u. gleichzeitig mit 0,1% Athylen. Nach 2 Wochen ergab sich eine durchschnittliche Zunahme der Wurzelzahl bei Äthylen allein um 4,3, bei Heteroauxin allein um 11,2. Falls Äthylen in gleicher Weise als Wachstumshormon wirkt wie Heteroauxin, so sollte bei der Behandlung mit Äthylen u. Heteroauxin gleichzeitig eine Zunahme um 15,5 oder weniger beobachtet werden. In Wirklichkeit wurde aber 28,6 gefunden. Das bedeutet, daß Athylen nicht direkt auf die Wurzelbldg, einwirkt, sondern daß es in irgendeiner Weise das Wachstumshormon aktiviert. (Science, New York [N. S.] 82. 551—52. Dez. 1935. Wм. G. КЕРСКНОГГ Labb. of the Biological Sci., California Inst. of Technology.) Jos. SCHMIDT.

#### E, Tierchemie und -physiologie

P. Nilakantan, Magnetische Anisotropie von nutürlich vorkommenden Kuhstanzen. I. Perlmutter. Vf. untersucht die magnet. Anisotropie von Perlmutter verschiedener Herkunft. In jedem Falle stehen die c-Achsen der Aragonitkryställchen senkrecht zu den Elementarplättchen, aus denen sich das ganze aufbaut. Die Orientierung der a- u. b-Achsen ist schwerer festzustellen. Denn einmal ist die magnet. Anisotropie hier klein; ferner zeigt die organ. Bindesubstanz, das Conchyolin, möglicherweise ebenfalls magnet. Anisotropie. Verss. zur Isolierung u. magnet. Messung dieser Bindesubstanz ergaben allerdings noch keine eindeutigen Ergebnisse. Über die Lage der a- u. b-Achsen der Aragonitkryställehen läßt sieh zur Zeit folgendes sagen: Bei Perlmutter aus Turbo u. Haliotis dürften die Achsen regellos liegen; bei M. margaratifera u. Mytilus viridis dagegen liegen die a-Achsen wahrscheinlich in der Wachstumsrichtung. — Die absoluten Susceptibilitäten liegen zwischen —0,39 u. —0,36-10°, die D.D. zwischen 2,62 u. 2,80 (Aragonit 2,92). (Proc. Indian Acad. Sci. Scot. A. 2.

A Carteni und A. Morelli, Untersuchungen über die chemische Zusammensetzung der Muskeln einiger Seetiere. 2. Die aus dem Muskelgewebe von Mugil cephalus extrahier-baren stickstoffhaltigen Substanzen. (1. vgl. C. 1925. I. 1258.) Im wss. Auszug frischen Muskelgewebes von Mugil cephalus wird Ammoniak-, Purin-, Albumosen-, Kreatin- u. Kreatini-, anderer Basen-, Monoaminosauren-, Polypeptid- u. Harnstoff-N bestimmt

u. mit den Literaturangaben bei anderen Seetieren verglichen. (Quaderni Nutrizione 1. 433-49. 1935. Neapel, Univ.)

Wilhelm Milbradt, Zur Organ- und Hormontherapie der Dermatosen. (Vgl. C. 1935. II. 1049.) Die Anwendung von Hormonen zur Behandlung von Hauterkrankungen hat bisher nur palliativen Nutzen gezeigt, viel größer scheint die Wirksamkeit von polyvalenten Organauszügen, wie Padutin, Leber- u. Hautextrakt zu sein. (Therap. d. Gegenwart 76. 74-76. 1935. Leipzig, Univ., Hautklinik.) FRANK.

Luigi Mascarelli, Gegenwartiger Stand der Chemie der Sexualhormone. Übersichtsreferat: mānnliches Hormon, Follikelhormon, Corpus luteum-Hormon; synthet. Brunst-WESTPHAL.

stoffe. (Chim. e Ind. [Milano] 17. 527-35. 1935.)

-. Bericht von der zweiten Konferenz über die Standardisierung der Sexualhormone. Übersicht über die seit der ersten Konferenz (1932) gemachten chem. Fortschritte, die Veranlassung zu einer neuen Standardisierung geben. I. Östrogene Hormone. Es werden genaue Richtlinien für die Bezeichnung der Praparate gegeben. Als 2. internationales Standardpraparat wird das Monobenzoat des Östradiols (phenol. Hydroxyl verestert) vom F. 194-1950 (unkorr.) festgelegt. Als internationale Einheit für die benzoylierten Formen des Hormons wird die spezif. östrogene Wrkg. von 0,1 y des genannten Standardpraparates bestimmt. Die durch Vergleich mit dem neuen Monobenzoatpraparat gewonnenen Einheiten müssen als "Benzoateinheiten" bezeichnet werden. Ausführlicher Hinweis auf die Notwendigkeit absolut gleichmäßiger Bedingungen bei der vergleichenden Auswertung eines Praparates u. des Standards. Die europaischen Mitglieder der Konferenz nehmen folgende Nomenklatur für die östrogenen Wirkstoffe an: Oxyketon = Östron; Trioxyverb. = Östriol; Dioxyverb. = Östradiol. II. Mannliche Hormone. Als Standardpraparat wird das Androsteron vom

F. 183,5—184,5° (korr.) u.  $[\alpha]_D^{20} = 97,3°$  (in abs. A.) festgelegt; als Einheit wird die an einer spezif. biol. Rk. (Hahnenkammtest) mit 0,1 mg des Standardprāparates erhaltene Wrkg. bestimmt. Festsetzung der Bedingungen, unter denen ein Vergleich mit dem Standardpraparat vorgenommen werden muß. III. Gelbkorperhormon (Progesteron). Standard praparat Progesteron vom F. 121° (unkorr.) u.  $\lceil \alpha \rceil_D^{20} = 200°$  (in Chloroform). Als Einheit wird die von 1 mg ausgelöste nach CORNER-ALLEN oder CLAUBERG festzustellende Wrkg. auf die Uterusschleimhaut des Kaninchens festgesetzt.

(Bull. trimestr. Organisat. Hyg. 4. 631-43. 1935.) WESTPHAL. August A. Werner, Symptome, die den Mangel oder die Abwesenheit von Follikelhormon begleiten. Vf. berichtet über die objektiven Anzeichen u. subjektiven Symptome bei 197 Frauen, die an Follikelhormonmangel oder -abwesenheit litten. Diese Gruppe seiner Patientinnen umfaßt 53 Kastraten, 96 Frauen in der Menopause u. 48 Frauen mit subjektiv nicht beeinflußbarer Melancholie. Daß diese Symptome die ovarielle Hypofunktion oder Afunktion begleiten, wird durch die Regelmäßigkeit ihres Auftretens bei 53 Unterss. von kastrierten Frauen bewiesen. Die gleichen Erscheinungen zeigen sich mit überraschendem Parallelismus in der Menopause u. bei subjektiv nicht beeinflußbarer Melancholie. (Endocrinology 19. 695—700. Nov./Dez. 1935. St. Louis Univ., School of Med., Dep. of Intern. Med.) Jos. SCHMIDT.

Meguid Khouri, Die weiblichen Hormone in der Klinik. Vf. gibt eine Übersicht über die Anwendung der weiblichen Sexualhormone in der Therapie. (J. Egypt. med. Ass. 19. 11-19. Jan. 1936.) Jos. SCHMIDT.

Hans Otto Neumann, Die Therapie mit weiblichen Keimdrusenhormonen. Bericht über einige Erfolge bei der Behandlung einer operativ kastrierten Frau, sowie primärer u. sekundärer Amenorrhöe mit *Progynon* (als Progynon B oleosum) u. *Proluton*, sowie Ovex Leo, Lutex Leo. Die Erfolge waren in den meisten Fallen nur vorübergehend, jedoch war in jedem Falle eine subjektive u. objektive Besserung erreicht. Auch bei Dysmenorrhöen u. anderen Ausfallserscheinungen wurden Erfolge erzielt. In 2 Fällen von habituellem Abort wurde mit gutem Erfolg Corpus luteum-Hormon (*Proluton*, *Progestin*) gegeben. Die Dosierung bewegte sich in der von KAUFMANN angegebenen Größenordnung. (Med. Klinik 32. 79—83. 17/1. 1936. Marburg an der Lahn, Univ.-Frauenklinik.)

Fuller Albright, James A. Halsted und Elizabeth Cloney, Untersuchungen über ovarielle Dysfunktion. I. Die hormonalen "Maßstäbe", anwendbar für klinischen Gebrauch und die an normalen Individuen erhaltenen Werte. Es werden Kurven für die täglich ausgeschiedene Östrinmenge (Test nach KURZROK) bei n. Frauen angegeben. Auf Grund von Prolan A-Bestst. stellen Vff. fest, daß eine konz. Urinprobe (morgens)

im n. Fall kein Prolan A enthalten soll. (New England J. Med. 212. 192—95. 1935. Massachusetts General Hospital, Ovarian Dysfunction Clinic.) WESTPHAL.

Fuller Albright und James A. Halsted, Untersuchungen über ovarielle Dysfunktion. II. Die Anwendung der "hormonalen Maßstübe" auf die Unterscheidung und Behandlung der verschiedenen Typen der Amenorrhöe. Auf Grund der früher (vgl. vorst. Ref.) erhaltenen Normalwerte für Östrin u. Prolan A werden die verschiedenen Fälle von Amenorrhöe in verschiedene Gruppen eingeteilt. Bzgl. der klin. Einzelheiten vgl. das Original. (New England J. Med. 212. 250—57. 1935. Massachusetts General Hospital, Ovarian Dysfunction Clinic.)

W. Pettersson, Morphinentziehung mit Ovarialhormon. Vf. berichtet über einige Fälle, bei denen mit Erfolg Ovarialhormon zur Morphinentziehung benutzt wurde. Mit Ovarium-Panhormon, Henning" wurden bessere Erfolge erzielt als mit reinem Follikelhormon. Demnach ist also auch für den Mann in bestimmten Fällen das weibliche Sexualhormon therapeut. wirksam. (Dtsch. med. Wschr. 62. 17—18. 3/1. 1936. Berlin W 8.)

Karl A. Bock, Über die Änderung der Wirkung des Ovarialhormons und des gonadotropen Anteiles des Hypophysenvorderlappens durch Störung des Säurebasengleichgewichtes. Die Unterss. an weißen Mäusen ergaben, daß sowohl das Ovarialhormon (Follikulin-Menformon), als auch das gonadotrope Hormon der Hypophyse (Prolan) bei saurer Rk. der Körpergewebe eine Wirksamkeitssteigerung erfahren u. umgekehrt bei alkal. Rk. in ihrer Aktivität geschwächt werden. (Klin. Wschr. 14. 1750—53. 7/12. 1935. Tübingen, Univ. Med. Klinik.)

Philip A. Katzman und Edward A. Doisy, Darstellung gonadotroper Substanzen durch Wolframsäurefällung. (Vgl. C. 1935. I. 2201.) Zu einem Liter des auf gonadotrope Wirksamkeit zu untersuchenden Harnes werden 20 ccm einer 10% in Natriumwolframatlsg. gegeben. Diese Mischung wird mit Schwefelsäure kongosauer gemacht u. der entstandene Nd. abzentrifugiert u. einmal mit Aceton gewaschen. Der so erhaltene Nd. wird in wenig dest. W. suspendiert, mit etwas Brucin versetzt u. kräftig gerührt. Nach dem Abzentrifugieren des verbleibenden Nd. enthält die darüberstehende klare Lsg. prakt. die gesamte im ursprünglichen Harn vorhandene gonadotrope Wirksamkeit. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 31. 188—89. St. Louis, School of Medicine. Lab. of Biological Chemistry.)

W. R. Lyons und H. R. Catchpole, Versuche mit dem lactogenen Hypophysen-hormon am Meerschweinchen. Jungfräuliche Meerschweinchen, die im Brunststadium kastriert worden sind, erwiesen sich ohne Vorbehandlung mit Ovarialhormon zur qualitativen Testierung des lactogenen Hormons der Hypophyse brauchbar. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 31. 299—301. Division of Anatomy, University of California.)

H. R. Catchpole, W. R. Lyons und W. M. Regan, Anregung der Milchproduktion junger Kühe durch das lactogene Hypophysenhormon. Durch Gaben von lactogenem Hypophysenhormon wurde an 12 u. 18 Monate alten jungfräulichen Kühen eine echte Milchsekretion ausgelöst, die nach Aufhören der Hormonzufuhr wieder sistierte. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 31. 301—03. Divisions of Animal Husbandry at Davis and Anatomy at Berkeley, University of California.)

W. R. Lyons, I. L. Chaikoff und F. L. Reichert, Versuche mit lactogenem Hypophysenhormon an normalen, kastrierten und hypophysektomierten Hunden. Das verwendete Hormonpraparat war ein Pulver, das aus einem sauren Acetonextrakt von Hypophysenvorderlappen erhalten worden war. 1 mg Trockensubstanz entsprach 40 mg frischer Drüse. In 100 mg dieses Trockenpulvers war kein gonadotropes Hormon mehr nachzuweisen. Von diesem Praparat genügten 20 mg auf zwei Injektionen verteilt, um an n. u. kastrierten Hundinnen eine Milchsekretion hervorzurufen, die über 2 Wochen anhielt. Dagegen gelang es an drei hypophysektomierten Tieren nur bei einem eine Lactation auszulösen. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 31. 303—05. Divisions of Anatomy and Physiology, University of California Medical School, Berkeley, and the Halstead Laboratory of Experimental Surgery Stanford University Medical School.)

W. R. Lyons und H. R. Catchpole, Die Brauchbarkeit von Kaninchen für Versuche über das lactogene Hypophysenhormon. Vff. fordern, daß, wenn Kaninchen zur Testierung von lactogenem Hypophysenhormon verwendet werden, es erwachsene, jungfrauliche Tiere sein müssen, bei denen noch keine Ovulation oder Lactation statt-

gefunden hat, u. die vor Beginn des Testvers. kastriert worden sind. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 31. 305—09. California, Univ., Department of Anatomy.) TSCHERNING.

H. Heller und F. F. Urban, Das Schicksal des antidiuretischen Prinzips von Hypophysenhinterlappenextrakten in vivo und in vitro. Das antidiuret. Hormon des Hypophysenhinterlappens wird durch Blut u. Gewebesuspensionen in vitro inaktiviert. Diese Inaktivierung wird auf einen Adsorptionsvorgang zurückgeführt; durch Erhitzen der Gewebe laßt sich ihre Fähigkeit zur Inaktivierung des Pituitrins zerstören. Für die Adsorption wird eine hitzelabile Substanz verantwortlich gemacht, die sich den Geweben mit Lösungsmm. entziehen läßt; aus dem Extrakt kann man sie mit Tierkohle entfernen. Gewebe u. Extrakte aus Leber adsorbieren mehr als die von Nieren. Nach der Adsorption läßt sich das Hormon durch kurzes Erhitzen wieder in akt. Form gewinnen. Blut u. Leber enthalten eine enzymartige Substanz, die Pituitrin zerstört. Nach der Injektion größerer Dosen Hinterlappenextrakt verschwindet die antidiuret. Wrkg. des Blutes (beim Kaninchen) in 20—30 Min., in vitro dauert es 3—4 Stdn. Bei Ratten wird ein Teil von großen Mengen intravenös zugeführten antidiuret. Hormons im Harn ausgeschieden. (J. Physiology 85. 502—18. 16/12. 1935. Vienna, Univ., Pharmacol. Inst.)

WESTPHAL.

H. O. Neumann, Innere Sekretion der Nebenniere. Übersichtsreferat. I. Unterfunktion der Nebennierenrinde, Symptome. II. Die Nebennierenrindenpraparate, ihre Indikationen. III. Überfunktion der Nebennierenrinde. IV. Virilismus. V. Nebennierenrinde u. Vitamin C. Mit ausführlichen Literaturangaben. (Med. Klinik 31. 1507—09. 1543—45. 1935. Marburg a. d. L.)

WESTPHAL.

nierenrinde u. Vitamin C. Mit ausführlichen Literaturangaben. (Med. Klinik 31. 1507—09. 1543—45. 1935. Marburg a. d. L.)

\* R. Tislowitz, Ascorbinsäure und Funktion der Nebennierenrinde. Normalen Hunden u. solchen mit Nebenniereninsuffizienz (einseitige Exstirpation) wurde intravenös l-Ascorbinsäure (durchschnittlich 10 mg pro kg Körpergewicht) verabreicht. Diese hatte in beiden Fällen im Gegensatz zu Extrakten aus Nebennierenrinde keinen Einfluß auf den Blutcholesterinspiegel. Während Nebennierenrindenextrakte die zirkulierende Blutmenge vergrößern, wurde diese unter der Wrkg. der Ascorbinsäure vermindert. An n. Blasenfistelhunden war nach Ascorbinsäure eine leichte Zunahme der Diurese feststellbar; an den einseitig exstirpierten Tieren war der Effekt nicht eindeutig. Es wurde weiter Temp. Senkung u. Tonuszunahme der Gefäßwand festgestellt. Ein vagoton. Effekt gab sich in Verlangsamung des Herzschlages, Müdigkeit usw. zu erkennen. (Klin. Wschr. 14. 1641—46. 16/11. 1935. Warschau, Univ., Inst. f. Allgem. u. Exper. Pathologie.)

Georg Arndt, Über die Wirkungen des Nebennierenrindenextraktes Cortidyn auf die Addisonsche Krankheit. Bericht über die erfolgreiche Behandlung zweier Fälle von weit vorgeschrittenem Morbus Addisonsche intravenös, das entspricht 10 "corticodynamen Mäuseeinheiten" (im Test nach Bomskow u. Bahnsen). Neben der subjektiven Besserung wurde als objektives Maß das Verh. des Blutzuckers auf die Injektion von Adrenalin, das vor der Cortidynbehandlung nur einen geringen, nach der Behandlung aber einen starken Anstieg des Blutzuckers bewirkt, herangezogen. In einer Diskussion über das Funktionsbild des Nebennierenrindenhormons schließt sich Vf. der Ansicht der meisten Autoren an, daß niedrige Werte des Blutzuckers u. des Blutdruckes ein Zeichen von Nebennierenmarkausfall sind, jedoch soll auch die Nebennierenrinde maßgeblich beteiligt sein. (Fortschr. d. Therap. 11. 641—52. Nov. 1935. Rostock, Med. Univ.-Klinik.)

Ernst Scharrer und Robert Gaupp, Bemerkungen und Versuche zur Frage der Beziehungen zwischen Schilddrüse und Zwischenhirndrüse. Zu dem Problem, ob die "Zwischenhirndrüse" als Produzentin des thyreotropen Hormons eine Rolle spielt, ergibt sich aus Verss. der Vff., daß es verfrüht ist, der Zwischenhirndrüse diese Bedeutung zuzuschreiben. Bei Amphibien hat sich das thyreotrope Hautungshormon der Hypophyse in der "Zwischenhirndrüse" nicht nachweisen lassen. (Klin. Wschr. 14. 1651—52. 16/11. 1935. Frankfurt a. M., Neurolog. Inst. d. Univ. u. Kiel, Univ.-Nervenklinik.)

H. J. Perkin, Frank H. Lahey und Richard B. Cattell, Untersuchungen über die Beziehungen des Blutjods zu Schilddrüsenkrankheiten. Grundlagen der Beziehung des Jods zur Schilddrüse; ein Jodtoleranztest. Vff. haben eine Reihe von Blutjodunterss. an n., nichttox.-adenomatösen, kropfkranken u. hyperthyreoiden Patienten angestellt. Es zeigt sich, daß nicht bei allen Fällen von klin. Hyperthyreoidismus ein erhöhter Blutjodgeh. notwendig ist; 29% der untersuchten Fälle weisen einen n. Blutjodgeh.

2965

auf. Weiter wird ein Jodtoleranztest beschrieben zur Feststellung einer Diagnose von Hyperthyreoidismus. Klin. Einzelheiten vgl. im Original. (New England J. Med. 214. 45—52. 9/1. 1936. Lahey Clinik; Baker Memorial Clinik of the New England Deaconess Hospital; New England Baptist Hospital.)

JOS. SCHMIDT.

Arnold Loeser, Antithyreotrope Schutzsubstanz des Blutes und Kohlenhydratstoffwechsel der Leber. Der durch Gaben von Thyroxin bedingte Glykogenverlust der Leber ist selbst durch große Mengen des antithyreotropen Schutzstoffes des Blutes nicht zu verhindern. (Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 180. 325—31. 22/1. 1936. Freiburg i. Br., Pharmakolog. Inst. d. Univ.)

E. F. Scowen und A. W. Spence, Die Wirkung von antithyreotropem Serum auf die Schilddrüse von mit thyreotropem Hormon behandelten Meerschweinchen. Antithyreotropes Serum verhindert bei Meerschweinchen, die gleichzeitig thyreotropen Hypophysenvorderlappenextrakt erhalten, das Auftreten einer Schilddrüsenhyperplasie. Normales Kaninchen- u. Menschenserum besitzt eine schwache antithyreotrope Wrkg. (J. Physiology 86. 109—16. 15/1. 1936. London, Medical Unit. St. Bartholomew's Hospital.)

Else Simon, Die Wirkung der antithyreotropen Schutzsubstanz des Blutes auf die Schilddrüsentätigkeit. Durch tagliche Zufuhr von tier. Blut oder daraus hergestellten Extrakten (Tyronorman) wird die Rattenschilddrüse ruhiggestellt. Die morpholog. Veranderungen — Abflachung des Epithels u. Zunahme des Koll. —, die bereits am 4. Tage sichtbar werden, erreichen nach 16 Tagen ihre größte Stärke. Nach Aussetzen der Behandlung nimmt der Koll.-Geh. der Drüsen langsam wieder ab u. geht die Abflachung des Epithels wieder zurück. Nach 10 Tagen etwa ist diese Rückbldg. beendet. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 180. 28—36. 5/12. 1935. Freiburg i. Br., Pharmakolog. Inst. d. Univ.)

M. W. Goldblatt, Insulin und thyreoidektomierte Kaninchen. Die Verss. des Vf. zeigen, daß die Insulinüberempfindlichkeit thyreoidektomierter Kaninchen durch eine Trägheit des sympath. Nervensystems bedingt ist, wodurch bei bestehender Hypoglykämie keine entsprechende Ausschüttung des Leberglykogens einsetzt. (J. Physiology 86. 46—60. 15/1. 1936. London, St. Thomas's Hospital, Sherrington School of Physiology.)

Samuel L. Ellenberg, Wirkung von Insulin auf schlecht ernährte Kinder. Bericht von zehn Fällen. Schlecht ernährte Kinder zeigen bei Insulinbehandlung einen vermehrten Körpertonus, gesteigerten Gewebsturgor, bessere Farbe, größere Lebhaftigkeit u. Kraft u. ein größeres Interesse an ihrer Umgebung. Der Appetit steigt, ohne daß immer eine Gewichtszunahme erfolgt. Vf. empfiehlt einen Vers. mit Insulintherupie während der Genesungszeit nach schwächenden Krankheiten wegen der wohltuenden Wrkg. von Insulin auf den allgemeinen Stoffwechsel. (Arch. Pediatrics 52. 793—97. Dez. 1935. New York.)

D. A. Scott und A. M. Fisher, Der Einfluß von Zinksalzen auf die Wirkung des Insulins. Im Testvers. an der Maus ergab sieh, daß Insulinlsgg., denen etwa 0,01°/₀ Zink zugesetzt war, nur 40°/₀ ihrer Wirksamkeit behielten. Aus Blutzuckerunterss. an Kaninchen, denen Insulinlsgg. mit 0,1°/₀ Zink injiziert waren, ergab sieh, daß die physiol. Wrkg. des Insulins stark verzögert war; der Blutzuckerspiegel blieb 10 Stdn. nach Beginn des Vers. beträchtlich unter Normal. Bezogen auf die Zuckermenge war die Wrkg. der Insulin-Zinklsgg. mindestens aquivalent der reinen Insulinlsg. Beim Fällen des Insulins auf einer Insulin-Zinklsg, mit Trichloressigsaure wurde ein Insulin mit den ursprünglichen Eigg. erhalten. Nickel-Insulinlsgg. erzeugten bei Mäusen etwa dieselbe Anzahl Krämpfe wie Zink-Insulinlsgg. (J. Pharmacol. exp. Therapeutics 55. 206—21. 1935. Toronto, Univ., Connaught Lab.)

Henry J. John, Weitere Beobachtungen bei der Behandlung von Hyperinsulinismus mit Insulin. Vf. berichtet über 3 Fälle von Hyperinsulinismus. Er unterscheidet zwischen funktioneller u. anatom. Kondition. Beim funktionellen Typ erfolgt die Behandlung mit einer hohen Fettdiät u. 20 Einheiten Insulin ½ Stde. nach jeder Mahlzeit. Die Dauer der Behandlung erstreckt sich über 3 Monate. Der anatom. Typ reagiert nicht auf Insulin. 2 von den behandelten Patienten konnten mit dieser Methode völlig geheilt werden. (Endocrinology 19. 689—94. Nov./Dez. 1935. Cleveland.)

E. v. Daniel und T. Béres, Zur Kenntnis des Lipochroms im menschlichen Blutserum. (Vgl. Zechmeister u. Tuzson, C. 1935. II. 2972.) Zur chromatograph. Analyse der Blutbestandteile wurden 3 I Serum mit 1 Vol. A. gefällt, der Nd. mit Ä.

XVIII. 1. 191

erschöpft, mit methylalkoh. Kali 2 Tage unter N verseift, mit Bzn. ausgeschüttelt, mit CH.OH entmischt, die epiphas. Komponente nach Ausfrieren von 3 g Cholesterin befreit u. auf Ca(OH)2 chromatographiert. Gelblichbraune, rosafarbige, hellgelbe u. orangegelbe Schichten (a-d) wurden abgetrennt u. in CS2-Lsg. spektroskopiert. In 3 l Serum waren insgesamt colorimetr. gemessen worden: epiphas. Farbstoffe (als Carotin gerechnet) 1,61 mg; Hypophas. (Xanthophyll) 0,25 mg (als Lutein gerechnet). Die Colorimetrie der Farbringe ergab: a) 0,33 mg, b) 0,15 mg Lycopin, c) 0,08 mg u. d) 0,28 mg Carotin = 0,84 mg Epiphas. u. 1,09 mg Gesamtfarbstoff. Das Blutserum kann darnach relativ reichliche Mengen Lycopin enthalten, was einen höheren Carotingeh. im Blut vorzutäuschen vermag. Zur Erzielung zuverlässiger Provitamin A-Werte muß also der Pigmentauszug nicht bloß entmischt, sondern auch chromatographiert werden. Die bei 120 Analysen mit nur 3 ccm Serum erhaltenen orientierenden Werte schwanken für den epiphas. Anteil (Carotin) zwischen 32 u. 290 y, für den hypophas. (Xanthophyll) zwischen 1,5 u. 250 y pro 100 ccm. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 238. 160-62. 6/2. 1936. Pecs, Univ. Chirurg. Klin. u. Chem. Inst.) Gu.

Hikosaburo Kaneko, Über den Einfluß von Knochenmark auf den anorganischen Salzstoffgehalt im Blute und Harn der milzexstirpierten Kaninchen. Vf. untersucht den Einfluß der Milz u. von Knochenmark auf den anorgan. Salzstoffwechsel, die Blutkörperchenzahl u. den Hamoglobingeh. Als Praparate benutzt er von ihm hergestellte Knochenmarkextrakte des Pferdes u. Medulon (Knochenmarkpraparat). Es zeigt sich, daß das Knochenmark die kompensator. Wrkg. der Milz auf den anorgan. Salzstoffwechsel, die Blutkörperchenzahl u. den Hamoglobingeh. besitzt. (Sei-i-kwai med. J. 54. Nr. 3. 12. 1935. Tokyo, Pharm. Inst. d. Jikei-Kwai Med. Fak. [Nach dtsch. Ausz. Jos. SCHMIDT. ref.])

H. Heinlein, Das Verhalten der Bluteiweißkorper bei parenteraler Zufuhr von Eiweiß- und Nichteiweißkolloiden. Parenterale Eiweißzufuhr vermehrt bei Kaninchen Fibrinogen u. Globuline. während Albumin in der Regel entsprechend vermindert ist. Die gleiche, aber schnellere u. stärkere Wrkg. löst auch die Zufuhr von Nichteiweißkoll. aus. Diese gleichsinnige Wrkg. spricht dafür, daß die Bluteiweißkörperveranderung nichts für die Antigen-Antikorperrk. Spezif. ist, u. daß die "Kolloidoklasie" WIDALS nicht für den anaphylakt. Shock charakterist. ist. Die erhohte Eiweißmenge wird aus den infolge der starken Zellmauserung vermehrt zerfallenden Zellen gebildet. Die Bluteiweißkörper entstehen cellulär, höchstwahrscheinlich im akt. Mesenchym. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 179. 127-44. 1935. Köln-Lindenburg, Pathol. Inst.)

Karl Lageder, Untersuchungen über Porphyrinvermehrung in den Erythrocyten. Vf. gibt einen Überblick über neuere Ergebnisse der Porphyrinforschung, wobei die Bedeutung der Porphyrinunterss. in den Erythrocyten gewürdigt wird. In eigenen experimentellen Verss. wurde gefunden, daß bei verschiedenen Krankheiten eine maßige bis hochgradige Vermehrung des Porphyrins in den Erythrocyten vorhanden war, die Vermehrung betrug in einzelnen Fällen das 12-15-fache des mittleren Normalwertes. (Klin. Wschr. 15. 296-98. 29/2. 1936. Mailand, Univ.)

Robert Alexander Mc Cance und Elsie May Widdowson, Phytin in der Ernährung des Menschen. Es wird eine Methode zur Best. kleiner Mengen von Phytin angegeben: Extraktion des Phytins durch HCl, Fallung als Ferrisalz u. Best. des P des Niederschlages nach Veraschung mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-HClO<sub>4</sub>. Der Phytingeh. von 64 Lebensmitteln wurde bestimmt. Phytinstoffwechselverss. am Menschen ergaben, daß 20 bis 60% der zugeführten Menge unverandert in den Faeces ausgeschieden werden. In der Durchschnittsnahrung des Landes machte der Phytin-P < 5% des Gesamt-P aus. (Biochemical J. 29. 2694—99. Dez. 1935. London, Kings' Coll. Hosp.) SCHWAIB.

Charles Herbert Best und Harold John Channon, Die Wirkung von Cholin und anderer Substanzen bei der Vorbeugung und Heilung der Leberverfettung. (Vgl. C. 1935. I. 2393. 2551.) Eingehende Besprechung der gegenwärtigen Kenntnis über die Wrkg. dieser Stoffe bei ernährungsbedingter Leberverfettung; Nachweis, daß die Ergebnisse an den beiden Universitäten nur quantitative Unterschiede aufweisen, bedingt durch etwas verschiedene Vers.-Bedingungen. Der Proteinanteil der Nahrung besitzt eine regulierende Wrkg. auf den Lipoidgeh. der Leber. Angaben über die Bedingungen für die Zus. von Futtergemischen zum Nachweis der Cholinwrkg. (Biochemical J. 29. 2651—58. Dez. 1935. Toronto, Univ., Liverpool, Univ.) SCHWAIB.

Alan Wilmot Beeston, Harold John Channon und Harry Wilkinson, Über

den Einfluß des Caseingchalts von Nahrungsgemischen auf die Natur von "Cholesterin"-

Leberverfettung. (Vgl. vorst. Ref.) Unterss. über die Wrkg. eines wechselnden Proteingeh. der Nahrung (20% Fett, 20% Cholesterin, cholinarm) auf die Menge u. Zus. der Leberlipoide der Ratte. Es wurden starke Veränderungen in den Mengen der verschiedenen Lipoide bei den hierbei auftretenden Cholesterinfettlebern herbeigeführt (im allgemeinen: hoher Proteingeh. der Nahrung — niedriger Fettgeh. der Leber u. umgekehrt). Zusätze von 80 mg Cholin täglich verhindert weitgehend die Ablagerung von Glyceriden, aber nur teilweise diejenige von Cholesterinestern. Es konnte nicht geklärt werden, ob Cholin direkt die Ablagerung der letzteren hemmt oder durch Synthese von Lecithin wirkt. (Biochemical J. 29. 2659—67. Dez. 1935. Liverpool, Univ., Dep. Biochem.)

\* Francesco Pirrone, Enzymatische Vitaminbestimmung. Die Methode beruht auf der Beobachtung, daß die alkoh. Gärung einer Rohrzuckerlsg. durch Bierhefe bei Ggw. von Vitamin bedeutend energischer verläuft. Man bestimmt deshalb den Gärungsverlauf ohne u. mit Vitaminzusatz, berechnet aus dem gefundenen CO<sub>2</sub>-Überschuß die enzymat. Aktivität (A e) u. errechnet den Vitamingeh. des Zusatzes (U.V) nach

folgenden Gleichungen:

Vitamin A u. D  $U.V. = (A \ e - 100) \cdot 11,36 + 23$ Vitamin B  $U.V. = (A \ e - 100) \cdot 0,0833 + 2,34$ Vitamin C  $U.V. = (A \ e - 100) \cdot 0,0623 + 0,19.$ Nāheres im Original. (Ann. Chim. applicata 25. 292—309. 1935. Pisa.)

Näheres im Original. (Ann. Chim. applicata 25. 292—309. 1935. Pisa.) GRIMME. Katharine Hope Coward, Marjorie Ruth Cambden und Eva Maud Lee, Die Bestimmung von Vitamin A auf Grund seines Einflusses auf den Vaginalinhalt der Ratte. (Vgl. C. 1933. I. 453.) Das Auftreten von verhornten Zellen während 10 aufeinanderfolgenden Tagen wird als Zeichen der A-Verarmung angesehen, das Verschwinden dieser Zellen als Zeichen der "Heilung". Diese Kennzeichen wurden zur Best. des A-Geh. einer Substanz bei einmaliger Dosis zugrunde gelegt. Die Bezichung zwischen der verabreichten Dosis u. der mittleren Zahl der Tage bis Eintreten der "Heilung" ergab eine lineare Kurve (Abszisse = Logarithmus der Dosen). Auch zwischen der Höhe der Dosis u. dem Wiederauftreten der verhornten Zellen besteht eine solche Bezichung. Eine mehrmalige Verwendung der Vers.-Tiere erscheint unter den Vers.-Bedingungen nicht möglich. Die Methode ist etwas weniger genau als die übliche (Gewichtszunahme). (Biochemical J. 29. 2736—41. Dez. 1935. London, Pharmaceut. Soc.)

Giuseppe Solarino, "Orizotoxin" und experimentelle Taubenberiberi. Endomuskulare Injektion oder orale Gabe von alkoh. Extrakten von geschaltem oder autoklaviertem Reis u. von Reisstärke erzeugte bei hungernden Tauben typ. Beriberi mit nachfolgendem Tode. Dieselbe Schadigung trat, wenn auch bedeutend geringer, bei mit Mais gefütterten Tieren ein, während Beigabe von B-Vitamin die Wrkg. aufhob. Auch die Extraktionsrückstände erzeugten Beriberi. Vf. führt dies auf die Ggw. von Orizotoxin, einen durch Ä. extrahierbaren Körper, zurück. (Quaderni Nutrizione 1. 375—412. 1935. Messina.)

Thomas William Birch, Paul György und Leslie Julius Harris, Der Vitamin-Ba-Komplex. Unterscheidung der das Schwarzwerden der Zunge verhindernden und "P.-P." Faktoren von Lactoflavin und Vitamin B<sub>6</sub> (sogenannter Rattenpellagrafaktor). Teile I bis VI. (Vgl. C. 1985. I. 3303. 3305.) I. Mais u. Melasse, die arm an P.-P.-Faktor (Pellagra des Menschen verhindernd) sind, enthalten viel B<sub>6</sub>, bei Leber ist das Verhältnig umgelehet. Find international production of the control of t haltnis umgekehrt; Fisch ist reich an P.-P., arm an Lactoflavin. Angaben über das Vork. von Be u. Lactoflavin in Cercalien u. a. Bei menschlicher Pellagra wirkte Be u. Lactoflavin nicht, der P.-P.-Faktor aber rasch heilend. Letzterer ist demnach als dritter Faktor des B2-Komplexes anzusehen. II. Bei Pellagra erzeugender Nahrung blieben Ratten gesund, Tiere mit B<sub>6</sub>-Mangel (irrtumlich Rattenpellagra genannt) wurden damit geheilt. Ratten benötigen den P.-P.-Faktor nicht oder bilden ihn selbst. III. Verss. an Hunden ergaben, daß der Faktor gegen Schwarzwerden der Zunge nicht ident. ist mit Lactoflavin oder B, vielleicht aber ident. mit dem P.-P.-Faktor. Außer B, u. Lactoflavin benötigen diese offenbar noch B, u. den P.-P.-Faktor. IV. Hühnerpellagra erscheint verschieden von Be-Mangel, ihre Beziehung zu menschbicher Pellagra u. Schwarzwerden der Zunge fraglich. Beobachtungen über B.-Mangel der Maus werden mitgeteilt. Meerschweinen u. Kaninchen sind ungeeignet für B. Mangelverss. V. B. Mangel ist gekennzeichnet durch Erkrankung der Extremitaten (nicht pellagraartig) u. wird daher als Ratten-Akrodyniefaktor bezeichnet. VI. Der außere Faktor gegen perniciose Anamie erscheint verschieden von Lactoflavin u. B.

(Biochemical J. 29. 2830—50. Dez. 1935. Cambridge, Univ., Med. Res. Council.) SCHWAIBOLD.

Cyril William Carter und John Richard O'Brien, Erhaltungsernährung bei der Taube. Der Einfluβ von Nahrungsprotein und Vitamin B<sub>3</sub>. (Vgl. C. 1934. II. 1800.) Bei Ernährung mit poliertem Reis mit Zusatz von B<sub>1</sub>-Konzentrat tritt erst Gewichtszunahme ein, dann folgt Gewichtsabnahme. Vergleichsverss. mit ganzem Weizen erwiesen, daß im ersten Fall bei ausreichender calor. Versorgung die Proteinzufuhr quantitativ ungenügend ist. Durch Casein oder Gluten ist eine Ergänzung möglich. Die durch diese bewirkte Wachstumsanregung ist beschränkt, u. zwar durch Verarmung des Organismus an B<sub>3</sub>. (Biochemical J. 29. 2746—54. Dez. 1935. Oxford, Dep. Biochem.)

S. N. Matzko, Die antiskorbutischen Eigenschaften von geschwefelten Trockenweißkohl. (Problems Nutrit. [russ.: Woprossy Pitanija] 4. Nr. 2. 59—60. 1935. — C. 1936. I. 1907.)

T. L. Isumrudowa, Uber die antiskorbutische Wirksamkeit von unter fabrikationstechnischen Bedingungen erhaltenen Konzentraten aus geschwefelten schwarzen Johannisbeeren. Der erhaltene Saft, der entschwefelt u. auf 29° Be eingedickt wurde, zeigte eine minimale prophylakt. Dosis bei Meerschweinchenverss. von 0,3—0,5 g. Demnach beträgt die antiskorbut. Aktivität nicht weniger als 2000 Einheiten pro kg des Konzentrates. (Problems Nutrit. [russ.: Woprossy Pitanija] 4. Nr. 1. 72—74. 1935. Moskau, Inst. für Volksernährung.)

S. N. Matzko, Die antiskorbutischen Eigenschaften der Kohlrube (Brassica napus). (Problems Nutrit. [russ.: Woprossy Pitanija] 4. Nr. 1. 68—70. 1935. Moskau, Inst. für Volksernahrung. — C. 1936. I. 1907.)

KLEVER.

S. N. Matzko, Antiskorbutisches Kohlrübenpräparat. 1. Mitt. (Vgl. vorst. Ref.) Ein aus dem Saft von Kohlrüben erhaltenes Präparat, welches vom Herbst bis zum Sommer gelagert hatte, zeigte noch merkliche antiskorput. Eigg. bei Gaben von 0,25—0,5 g pro Tag bei Meerschweinchenverss., obwohl das Präparat zum Teil schon verdorben war. Es ist anzunehmen, daß guterhaltene Präparate weit stärkere antiskorbut. Eigg. aufweisen werden. (Problems Nutrit. [russ.: Woprossy Pitanija] 4. Nr. 2. 61—64. 1935.)

N. Jarussowa, Vitaminträgerstudien. XVII. Durch Zusatz von Tannennadelnaufguβkonzentrat mit Vitamin C bereicherte und nicht bereicherte Apfelmarmelade als Vitamin C-Träger. (XVI. vgl. ORLOW, C. 1936. I. 1908.) Apfelmarmelade, die nach einer bestimmten Vorschrift hergestellt war, zeigte keine antiskorbut. Wrkg. Nach Zusatz von 10% Tannennadelnaufguβkonzentrat zeigte die Marmelade bei Verss. mit Meerschweinchen bei einer 3,8 g Gabe eine prophylakt. Wrkg. Die tägliche Marmeladengabe, als Vitamin C-Träger betrachtet, muß demnach für Menschen 60 g betragen. (Z. Unters. Lebensmittel 70. 538—40. Dez. 1935. Moskau, Inst. f. Volksernähr., Vitaminabt.)

N. S. Jarussowa, Anreicherung von Vitamin C in Dosenkonserven durch Zusatz von Tannennadelnkonzentrat. (Vgl. auch vorst. Ref.) (Problems Nutrit. [russ.: Woprossy Pitanija] 4. Nr. 1. 70—72. 1935. — C. 1935. II. 1741.)

N. Jarussowa, Die antiskorbutische Aktivität von durch Zusatz von Tannennadeln-

N. Jarussowa, Die antiskorbutische Aktivität von durch Zusatz von Tannennadelnaufgußkonzentraten mit Vitamin C angereicherten Marmeladen nach viermonatlichem
Aufbewahren. (Vgl. vorst. Reff.) Nach viermonatlichem Aufbewahren zeigte die mit
Vitamin C angereicherte Marmelade keine wesentliche Verminderung der antiskorbut.
Wirksamkeit. (Problems Nutrit. [russ.: Woprossy Pitanija] 4. Nr. 2. 54—55. 1935.
Mockau, Inst. für Volksernahr.)

N. J. Schepilewskaja, Die antiskorbutischen Eigenschaften von Tannennadeln. V. Der Einfluß einer kurzen Lagerung der abgeholzten Zweige auf den Vitamin C-Geh. in den Nadeln. (IV. vgl. C. 1935. II. 3404; vgl. auch vorst. Reff.) Der Vergleich der antiskorbut. Wirksamkeit der Tannennadelnauszüge von frischen Nadeln u. nach Lagerung bei Zimmertemp. (5—10 Tage) zeigte, daß infolge der Austrocknung der Zweige eine relative Anreicherung des Vitamin C-Geh. stattfindet, da die prophylakt. Wrkg. der Auszüge aus den gelagerten Nadeln eine steigende Tendenz aufweist. (Problems Nutrit. [russ.: Woprossy Pitanija] 4. Nr. 2. 56—58. 1935. Moskau, Inst. für Volksernähr.)

Frederick Gowland Hopkins, Basil Roderick Slater und Glenn Allan Millikan, Die Wirkung unvollständiger Nahrungsgemische auf die Konzentration von Ascorbinsäure in den Organen der Ratte. Mit einem Anhang über die Identität von Ascorbinsäure und der reduzierenden Substanz des Rattendarmes. Bei n. Ernährung weist der Dünndarm u. die Leber der Ratten den gleichen C-Geh. auf (0,26 mg/g), Hungern (48 Stdn.) bewirkte eine Erhöhung im Darm auf etwa 0,4 mg/g, bei Ernährung mit Kohlenhydrat als einzige organ. Substanz stieg der Geh. der Leber auf etwa 0,33 mg/g, bei kohlenhydratfreier Ernährung fiel letztere auf 0,19 mg/g u. der Geh. des Darmes stieg auf 0,37 mg/g. Der C-Abnahme in der Leber folgt am 5. Tage ein Anstieg zu n. Geh. (Bldg. von Kohlenhydraten aus Protein u. Fett, sodann Bldg. von C aus Kohlenhydraten). Verss. über die Red.-Geschwindigkeit bei der Titration von C u. anderen reduzierenden Stoffen ergaben den Nachweis, daß der reduzierende Stoff in Darm u. Leber mit C ident. ist. (Biochemical J. 29. 2803—19. Dez. 1935.) SCHWAIBOLD.

Leber mit C ident. ist. (Biochemical J. 29. 2803—19. Dez. 1935.) Schwaibold.

R. M. Bethke, P. R. Record und O. H. M. Wilder, Weitere Untersuchungen über Provitamin D aus pflanzlichen und tierischen Quellen. (Vgl. C. 1935. I. 3441.) Vitamin D von bestrahltem Cholesterin ist bei Hühnern antirachit. wirksamer als die Ratteneinheit in bestrahltem Ergosterin oder in Calciferol, letztere beiden waren bei Hühnern gleich wirksam, ersteres gleich wirksam wie Vitamin D von Lebertran. Gleiche Mengen (Ratteneinheiten) Vitamin D von bestrahlten tier. Prodd. (Gehirn, Butter) waren bei Hühnern antirachit. wirksamer als bestrahlte Pflanzenprodd. (Baumwollsamenol, Hefe u. a.). Die Provitamine in pflanzlichen u. tier. Prodd. sind demnach nicht ident. (J. biol. Chemistry 112. 231—38. Dez. 1935. Wooster, Agric. Exp. Stat.)

Arthur William Knapp und Katharine Hope Coward, Die Vitamin-D-Wirksamkeit von Kakaoschalen. I. Die Wirkung der Fermentierung und Trocknung des Kakaos auf die Vitamin-D-Wirksamkeit der Kakaoschalen. II. Der Ursprung von Vitamin D in Kakaoschalen. (Vgl. C. 1934. II. 2546.) In der frischen Schale ist wahrscheinlich kein Vitamin D oder Ergosterin enthalten. Während der Fermentierung entwickelt sich ergosterinhaltige Hefe im Fleisch auf der Schale. Während des Trocknens in der Sonne wird Ergosterin in Vitamin D übergeführt. Vitamin D fehlt bei künstlicher Trocknung; es ist bei schwacher Fermentierung u. Sonnentrocknung in mäßiger Menge (wie in Butter) u. bei n. Fermentierung u. Sonnentrocknung reichlich, 20—30 mal mehr vorhanden (21 internationale Einheiten in 1 g). (Biochemical J. 29. 2728—35. Dez. 1935. Bournville, Cadbury Bros. Ltd.; London, Pharmaceut. Soc.)

Albert Edward Sobel, Julius Cohen und Benjamin Kramer, Über die Natur der Beeinträchtigung des Verkalkungsvorganges durch Strontium. (Vgl. C. 1935. II. 2233 u. nachst. Ref.) Vergleichende Verss. über die Verkalkung in vitro an Knochen von Tieren mit Ca- u. Sr-Rachitis; bei letzteren fand sieh eine starke Verringerung, aber keine Zerstörung der Verkalkungsfähigkeit. Diese Storung erwies sich reversibel (in vivo u. in vitro). Das hohe Maß der Hemmung der Verkalkung in vitro durch Sr' weist darauf hin, daß Sr' eine direkte Wrkg. auf einen Bestandteil der Knochenzelle ausübt (Eingehen einer Verb. mit einem Faktor, dessen Konz. eine Rolle bei der Verkalkung spielt u. dadurch Verminderung der Verkalkung). (Biochemical J. 29. 2640 bis 2645. Dez. 1935. Brooklyn, Jewish Hosp.)

Albert Edward Sobel, Julius Cohen und Benjamin Kramer, Phosphatase-wirksamkeit und Verkalkung bei Strontiumrachitis. In anatom. ähnlichen Teilen der Knochen von Tieren mit Ca- oder Sr-Rachitis fand sich kein Unterschied der Phosphatasewirksamkeit, auch nicht bei Tieren, die von einer Sr- auf eine Ca-Rachitisnahrung gesetzt wurden. Sr" hatte keine Wrkg. auf die hydrolysierende Wirksamkeit von Phosphatase selbst bei Konzz. bis 80 mg Sr" in 100 ccm. Es besteht demnach kein Zusammenhang zwischen dem Verlust der Verkalkungsfähigkeit in vitro u. der Phosphatasewirksamkeit bei Sr-Rachitis. (Biochemical J. 29. 2646—50. Dez. 1935.)

K. H. Slotta und Johannes Müller, Über den Abbau des Mescalins und mescalinähnlicher Stoffe im Organismus. Nach Verfütterung von Mescalinchlorid an Hunde u. Kaninchen ließen sich aus dem Harn etwa 40—50% der berechneten Menge 3,4,5-Trimethoxyphenylessigsäure isolieren. Kaninchen scheiden nach Eingabe von 400 mg nur geringe Mengen im Kot aus. Auch 800 mg bewirken noch keine erheblichen Vergiftungserscheinungen. Auffallend ist eine starke Harnretention. Verfütterte 3,4,5-Trimethoxyphenylessigsäure, dargestellt aus 3,4,5-Trimethoxybenzoylehlorid über das entsprechende Diazoketon u. Säureamid, wird im Harn zu 40—50% wieder ausgeschieden. Die Verb. wurde bis zu 800 mg ohne Nebenwrkgg. vertragen. (CH<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>· C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CHO bewirkt in Dosen von 200 mg Vergiftungserscheinungen u. Harnretention,

im Harn Ausscheidung von  $45^{\circ}/_{0}$  (CH<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>·CO<sub>2</sub>H. (CH<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>OH ergab ein N-haltiges Abbauprod., jedoch keine nachweisbare (CH<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CO<sub>2</sub>H. Im menschlichen Organismus scheint der Abbau des Mescalins nicht über (CH<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>·CO<sub>2</sub>H. Im menschlichen Organismus scheint der Abbau des Mescalins nicht über (CH<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>·CO<sub>2</sub>H. Im menschlichen Organismus scheint der Abbau des Mescalins nicht über (CH<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>·CO<sub>2</sub>H. Zu gehen, da sich diese Verb. im Harn nicht nachweisen ließ, obschon nach Verfutterung von 400 mg  $75^{\circ}/_{0}$  davon wieder ausgeschieden werden. Dagegen ließ sich ein methoxylhaltiges Öl isolieren, das mit PtO + H<sub>2</sub> 3 Mol. H aufnahm u. der Zus. C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>N entspricht. Sie enthält eine CH<sub>3</sub>O-Gruppe u. ließert kein Pt- oder Au-Salz. Mescalin wirkt auf den gesunden Menschen stärker berauschend als auf den schizophrenen, das isomere 2,3,4-Trimethoxy- $\beta$ -phenyläthylamin verhält sich umgekehrt. — 3,4,5-Trimethoxyphenylessigsäureamid, C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>4</sub>, Bldg. aus (CH<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>·COCl u. CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> in äth. Lsg. Das abgeschiedene hellgelbe Trimethoxy- $\omega$ -diazoacetophenon, F. 103° wird in wss. NH<sub>3</sub> bei Ggw. von AgNO<sub>3</sub> erwärmt. Aus dem erkalteten Filtrat krystallisiert das Amid in seidigen Nadeln, F. 125°. Das Amid lieferte beim Kochen mit methylalkoh. KOH Trimethoxyphenylessigsäure. — Trimethoxyphenyläthylalkohol. Bldg. aus Mescalin mit AgNO<sub>2</sub> bei Ggw. von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Kp<sub>0:01</sub> 95—135°. Nitrobon et al. C<sub>18</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>7</sub>, F. 100°. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 238. 14—22. 22/1. 1936. Breslau, Chem. Inst. d. Univ.)

Juda Hirsch Quastel und Arnold Herbert Maurice Wheatley, Untersuchungen über den Fettstoffwechsel. IV. Acetessigsäureabbau in der Niere. (III. vgl. C. 1936. I. 1255.) Acetessigsaure (Ac.) wird durch die Niere von Ratte u. Meerschweinchen unter acrob. u. anaerob. Bedingungen abgebaut. Cyanid vermindert den aerob. Abbau der Ac. auf das Maß des anaerob. Abbaues. Die Bldg, von  $\beta$ -Oxybuttersäure entspricht nur etwa 1/3-1/4 der aerob. abgebauten Ac., Cyanid steigert ihre Bldg. u. eine weitere Steigerung tritt durch Zusatz von Glucose ein. Die anaerob. Umbldg. von Ac. wird durch Zusatz von Glutathion stark erhöht, aber nicht durch Ascorbinsaure. Die aerob. Oxydation von Ac, wird durch die Salze der Essig-, Propion- u. Buttersaure gehemmt, in starkem Ausmaße auch durch Na-Malonat. Diese Hemmung kann (in RINGER-Leg.) ganz oder teilweise aufgehoben werden durch Zusätze von Na-Fumarat, Lactat oder Alanin (gekuppelte Oxydation, abhangig von der Oxydation anderer Zellsubstrate). Benzoesaure wirkt bei Niere von Meerschweinchen viel starker hemmend auf den Abbau der Ac. als bei solcher von Ratten. (Biochemical J. 29. 2773-86. Dez. 1935. Cardiff City. Mental Hosp.) SCHWAIBOLD.

Gonzaburo Iida, Beitrag zur Kenntnis des Lavulosestoffwechsels. Der größte Teil eingeführter Lavulose wird bei Kaninchen u. Hunden durch die Leber festgehalten, denn im hyperlavulosam. Zustand ist der Lavulosegeh. des Pfortaderbluts am größten u. der des Lebervenenbluts am kleinsten. Nach Fructosedarreichung ist die Steigerung des Blutzuckers bedeutend kleiner als nach gleich großer Glucosegabe. Dies ist auf verzögerte Fructoseresorption u. erhöhte Lavuloseassimilation zurückzuführen. Pankreashormon beeinflußt kaum den Lavulosestoffwechsel. Beim Hund mit Eckscher Fistel sinkt die Lavulosetoleranz u. die Zuckerschwelle der Niere für Lavulosamie betrachtlich. (Tohoku J. exp. Med. 26. 572—91. 1935. Sendai, Tohoku-Univ., Med. Klinik.) [Orig.: dtsch.])

Joseph Arneth, Die speziellen Blutkrankheiten im Lichte der qualitativen Blutlehre. Bd. 4. Munster: Stenderhoff 1936. 4°. M. 30.—.

### E. Pharmakologie. Toxikologie. Hygiene.

Godoy Tavares, Über Wismut, Arsen, Quecksilber und Kupfer in der Therapie der Luftwege. Bi ist stärker sekretionsfördernd als As, Hg oder Cu, es ist deshalb, in Form von Injektionen I. Salze, besonders geeignet zur Behandlung entzündlicher Erkrankungen der Luftwege im 1. Stadium. (Dtsch. med. Wschr. 62. 224—25. 7/2. 1936. Rio de Janeiro.)

Henry W. Newman und Windsor C. Cutting, Intravenos injizierter Alkohol: Ausscheidungsgrad aus dem Blutstrom beim Menschen. Der Abfall des Blut-A.-Geh.. A. intravenos injiziert, verläuft linear. Die Geschwindigkeit der Abnahme der A.-Konz. ist unabhängig von der absol. Höhe des Blut-A.-Geh.. zeigt aber sehr beträchtliche individuelle Schwankungen. Die A.-Menge, die pro Zeiteinheit verabreicht werden muß, um eine bestimmte Blut-A.-Konz. auf gleicher Höhe zu halten, ist in einem Bereich von 15—94 mg 100 ccm konstant u. unabhängig von der absol. Höhe der A.-Konz. Beim Menschen sind es durchschnittlich 0.174 ccm kg/Stde. (J. Pharmacol. exp. Therapeutics 54. 371—77. 1935. Stanford Univ., School Med.; Divis. Neuropsychiatrica. Dep. Med.)

Shuzo Yonechi, Experimentelle Untersuchung über die schüdliche Wirkung von ungesättigten Fettsäuren. (Vorl. Mitt.) In gleicher Weise wie Toluylendlaminvergiftung (deren Blutveränderung im wesentlichen auf hämolyt. Wrkg. ungesätt. Fettsäuren zurückzuführen ist) verursacht fortlaufende übermäßige Zufuhr ungesätt. Fettsäuren (Perillaöl, Leinölsäure) beim Kaninchen eine hämolyt. Anämie mit starker Vermehrung von basophilen Erythrocyten im peripheren Blut sowie eine deutliche Störung des intermediären W.-Austausches u. der renalen Ausscheidung. (Tohoku J. exp. Med. 26. 441—49. 1935. Sendai, Univ.; Augenklin. [Orig.: dtsch.])

Arthur Binz, Biochemische und medizinische Eigenschaften von Pyridinverbindungen. Bericht über die Beziehungen zwischen ehem. Konst. u. biochem. Wrkg. in der Pyridinreihe u. über die klin. therapeut. Erfahrungen mit einigen Pyridinverbi. (Vgl. C. 1935. II. 2212.) (J. Chemotherap. advanced Therapeutics 12. 273-77, Okt. 1935. Berlin, Univ.)

David I. Macht und H. A. B. Dunning jr., Vergleichende Pharmakologie isomerer Saligenine und ihrer Bromderivate. o., m. u. p-Saligenin u. Monobrom-o., m. u. p-saligenin wurden in pharmakolog. Vergleichsverss. an Lupinensämlingen, Goldfischen, Mäusen u. Ratten untersucht. Weiter wurden ihre Wrkgg, auf Cornea (Kaninchen), Froschhaut, auf Darmmuskulatur (Katze), Uterus (Meerscheinchen), Niere (Kaninchen), Kreislauf u. Atmung (Katze) ermittelt u. die antipyret. Wrkg. (Kaninchen, Katze) u. tox. Dose (Katzo) festgestellt. Die Br-Verbb. waren wirksamer als die Muttersubstanzen. Die Wrkg.-Stärke stieg fast ausnahmslos von der p-über die m. zur o-Verb. an. Bei der Wrkg. auf glatte Muskeln war Monobrom-n-saligenin wirksamer als die o-Verb. Außerdem zeigte die m-Bromverb. eine stärkere Toxizität als die o-Bromverb. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 31. 880—87. 1934. Baltimore, Chem. a. Pharmac. Res. Labor., Hynson, Westcott a. Dunning, Inc.)

David I. Macht, Vergleichende Pharmakologie einiger Thiomorpholinderlyate. Das pharmakolog. Verh. von Thiomorpholinathanol u. Thiomorpholinäthanolestern (Acetyl-Propionyl-, Butyryl-, Valeryl-, Caproyl-, Heptoyl- u. Benzoylester) wurde mit dem von Sulfoxythiomorpholin u. den entsprechenden Estern an Lupinensämlingen, Kaulquappen, Goldfischen u. Katzen (Blutdruck, Atmung) vergleichend untersucht. Nur der Benzoylester des Thiomorpholinathanols besaß eine deutliche lokalanästhet. Wrkg. Die Toxizität der Verbb. beider Reihen war beträchtlich. Die Sulfoxyverbb. waren die toxischeren Verbb. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 31. 234—36. 1933. Baltimore, Maryland; Pharmac. Res. Labor., Hynson, Westcott a. Dunning.)

Harry Gold und Frederick Brown. Ein Beitrag zur Pharmakologie des Nicotins. Der Mechanismus der paralysierenden Wrkg. des Nicotins wurde an n. Katzen untersucht, weiter wurde der Antagonismus zwischen Nicotin u. Barbital studiert. Durch Barbitalverabreichung wird die letale Nicotindosis etwas erniedrigt. Der Atmungsmechanismus wird aber nicht gegen die doppelte letale Nicotindosis geschützt. Der Tod tritt in solchen Fällen nur ohne Krämpfe ein. Auch größere Barbitalmengen heben die emet. Wrkg. des Nicotins nicht auf. Das Verschwinden der konvulsiv., emet. Wrkg. u. der respirator. Stimulation nach wiederholten Nicotindosen ist teilweise auf periphere motor. Paralyse zurückzuführen. Danach ist also die respirator. Stimulation durch Nicotin eine zentrale Wrkg., während die respirator. Depression u. Paralyse auf peripherer Wrkg. beruht. (J. Pharmacol. exp. Therapeuties 54. 463–76. 1935. New York, Dep. Pharmac. Cornell Univ., Med. Coll.)

G. L. Brown und Henry Dale, Die Pharmakologie des Ergometrins. Ergometrin wirkt zentral reizend mit allgemeiner sympath. Stimulation. Es übt nur einen geringen spezif. paralysierenden Effekt auf die motor, sympath. Wrkgg, aus. Beim Hahnen-kamm bewirkt es flüchtige Cyanosis. Es verursacht im Gegensatz zum Ergotoxin kein Kammgangran. Tox. Dosen steigern wie Ergotoxin die Temp. Die Toxizität des Ergometrins ist im allgemeinen geringer als die des Ergotoxins. Ergometrin wird bei oraler Verabreichung rasch absorbiert. (Vers.-Tiere: Mäuse, Kaninchen, Katzen, Hunde, Hühner, Frösche.) Die Wrkgg, des Ergometrins auf den Blutdruck hängen von den Anasthesiebedingungen u. von der Unversehrtheit des Gehirns ab. Bei der Rückenmarkskatze übt Ergometrin eine pressor. Wrkg, aus, die aber schwächer ist als die der anderen Alkaloide der Ergotoxingruppe (Katze, Kaninchen). Die charakterist. Wrkg. des Ergometrins u. die einzigste, die kleine Dosen verursachen, ist die Einleitung eines langanhaltenden Rhythmus von starken Kontraktionen besim n. ruhenden u. jungen puerperalen Uterus (Meerschweinchen, Kaninchen, Katzen, Hunde). Auf Einzelorgane (Vesculae seminalis des Meerschweinchens; Kaninchen- u. Meer-

schweinehendarm), bei denen zentral ausgelöste sympath. Stimulation ausgeschlossen ist, scheint Ergometrin eine periphere Wrkg. des sympathicomimet. Typs auszuüben. (Proc. Roy. Soc., London. Ser. B. 118. 446—77. 1935. Hampstead, London, N. W. 3, Nat. Inst. Med. Res.)

M. Edward Davis, Fred L. Adair, K. K. Chen und Edward E. Swanson, Die pharmakologische Wirkung von Ergotocin, ein neues Mutterkornprinzip. (Vgl. C. 1935. II. 1577.) Ergotocin, eine neue Mutterkornbase, besitzt eine beträchtliche oxytox. Wrkg. auf isolierte u. puerperale Säugetieruteri (Kaninchen, Meerschweinchen). Die Wrkg. tritt rasch ein u. hält lange an. Sie kann besonders am post partum Menschenuterus durch intravenöse, intramuskuläre, orale oder sublinguale Verabreichung nachgewiesen werden. Im Gegensatz zu Ergotoxin u. Ergotamin hemmt Ergotocin nur schwach die Epinephrinwrkg. Die letale Dosis wurde an Mäusen u. Meerschweinchen bestimmt. Dem Tod gehen klon. Krämpfe voraus. Bei einem Teil der zur Kammethode verwendeten Hähne tritt nach intramuskulärer Injektion Gangrän des Kammes ein. Bei einem Hunde wurde vorübergehende Albuminurie beobachtet. Ergotocin wirkt mydriat. (Kaninchenauge), konstriktor. (Froschbeingefäß) u. relaxator. (isolierter Kaninchendarm). Die letzte Wrkg. kann durch vorher verabfolgtes Ergotamin aufgehoben werden. Ergotocin hat anscheinend eine stimulierende Wrkg. auf die sympath. Nervenendigungen. Bei der Rückenmarkskatze wirkt Ergotocin pressor., beim anästhesierten Tiere depressor. Große Dosen hemmen die Atmung. Intravenöse Injektionen erhöhen den Stoffwechsel bei weißen Ratten. (J. Pharmacol. exp. Therapeutics 54. 398—407. 1935. Indianapolis, Dep. Obstetrics a. Gynecol., Univ. Chicago a. Lilly Res. Labor.)

Chicago a. Lilly Res. Labor.)

Francis O. Schmitt, Helen Tredway Graham und Otto H. A. Schmitt, Wirkung von Veratrin auf markhaltige Nerven. Es wurde der Einfluß von Veratrin auf den Gasstoffwechsel des Froschsciaticusnerven in der Ruhe u. Aktivität untersucht. 10—30 Min. nach der Veratrineinw. erreicht die verstärkte O-Aufnahme ihr Maximum. Wenn sich die Nerven vom asphyx. Zustand wieder erholt haben, ist die O-Aufnahme nicht höher als vor der Asphyxie, Veratrin permeiert also unter aeroben Bedingungen rasch die Nerven u. verursacht einen Anstieg in der O-Aufnahme. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 31. 768—70. 1934. St. Louis, Washington-Univ., Dep. Zoolog. a. Pharmac.)

George A. Emerson, Hamilton H. Anderson und Chauncey D. Leake, Vergleichende biologische Aktivität von sieben neuen wasserlöslichen Chaulmoograsäurederivaten. Nach den Ergebnissen der Verss. über bakterieide (in vitro) u. hamolyt. Wrkg., über Toxizität nach intravenöser Injektion, über Verträglichkeit u. über die Wrkg. auf experimentelle Rattenlepra ist wahrscheinlich Na-Dichaulmoogryl-β-glycerophosphat (Chaulphosphat) für die intravenöse Anwendung bei der Lepratherapie anderen bekannten wasserlöslichen Chaulmoograpraparaten (Na-Hydnocarpat ("Alepol"), K-Jod-dihydrochaulmoograt, Na-Chaulmoogrylglycinat, Na-Chaulmoogryl-ο-aminobenzoat, Diathyläthanolammoniumchaulmoograt u. Cholinchaulmoograt) überlegen. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 31. 274—77. 1933. San Francisco, Univ. California Med. School, Pharmac. Labor.)

Benjamin H. Robbins, Wirkung verschiedener Anasthetica auf die Speichelsekretion. Unabhängig von der Verabreichungsart steigert oder stimuliert Ä. in der Induktions- u. Aufwachperiode die Speichelsekretion, wenn die Ä.-Dämpfe über die oberen Atmungs- oder Mundschleimhäute passieren können. Alle Anästhetica hemmen die Speichelsekretion während der Anästhesie durch Depresion der sekretor. Zentren. Der Einfluß der Anästhetica auf die Speichelsekretion läßt auf ihre entzündliche Wrkg. auf die oberen respirator. Schleimhäute schließen. (J. Pharmacol. exp. Therapeutics 54. 426—32. Aug. 1935. Nashville, Tennessee; Dep. Pharmac., Vanderbilt Univ. School Mcd.)

Toyoya Nakamura, Klinische Beobachtung des Einflusses der Avertinrektalnarkose auf die Alkalireserve des Blutes und den Blutzucker. Bei Operationen unter Avertinnarkose gehen die Schwankungen der Alkalireserve nicht immer mit denen des Blutzuckers parallel. Avertin wirkt nur wenig auf Alkalireserve u. Blutzucker ein. (Tohoku J. exp. Med. 26. 450—69. 1935. Sendai, Tohoku Univ.; Chirurg. Klin. [Orig.: dtsch.])

F. v. Herrenschwand, Zur Anwendung des Pantocain in der Augenheilkunde. Pantocain kann als vollkommenes Ersatzmittel für Cocain in der Augenheilkunde verwendet werden. (Wien. med. Wschr. 86. 164. 8/2. 1936. Innsbruck.) Frank.

Erwin Seidmann, Über Fieber- und Schmerzbekampfung durch Pyrasulf. Pyrasulf (Herst. Drr. R. u. O. Weil, Frankfurt a. M.), molekulare Verb. des Dimethylaminophenyldimethylpyrazolon mit sulfosalicylsaurem Sr, bewährte sich als mildes Analgetikum u. gutes Antipyretikum. (Wien. med. Wschr. 86. 165—66. 8/2. 1936. Wien, Allgem. Krankenh.)

W. Mollow, Über das Totaquina als Malariamittel. Vf. prüfte das Chininpräparat Totaquina II (Herst. Staatl. Chininfabrik Turin) hinsichtlich seiner Wirksamkeit gegen Malaria. Es war wirksam bei Tertiana, weniger bei Quartana u. noch weniger bei Tropika, die Wrkg. unterscheidet sich nicht wesentlich von der des Chinins. Bei der Malaria tropica wirkt es auf die Gameten ungenügend, so daß die Anwendung von Plasmochin notwendig erscheint. (Arch. Schiffs- u. Tropen-Hyg., Pathol. Therap. exot. Krankh. 40. 118—19. März 1936. Sofia, Bulgarien.)

Frank.

Friedrich Kröber, Erfahrungen mit Atebrin, per os zur Prophylaxe, per injectionem

Friedrich Kröber, Erfahrungen mit Atebrin, per os zur Prophylaxe, per injectionem zur Behandlung der Malaria. Atebrin, per os in Form von Tabletten zugeführt, hat sich bei Erwachsenen u. Kindern als Prophylaktikum gegen Malaria tropica gut bewährt. In sehweren Fällen sind Injektionen, intravenös oder besser intramuskulär, fast immer von gutem Erfolge begleitet. (Arch. Schiffs- u. Tropen-Hyg., Pathol. Therap. exot. Krankh. 40. 119—23. März 1936. Kamachumu, Tanganyika Territory, Missionshospital.)

E. W. Baader, Berufliche Arsenwasserstoffvergiftung eines Arztes. Vergiftung eines 38-jährigen Arztes durch AsH<sub>3</sub> beim Arbeiten mit dem Marshschen App. Der Patient hatte die Apparatur während der Entw. auseinandergenommen. (Sammlg. v. Vergiftungsfällen 6. Abt. A. 239. Dez. 1935. Berlin, Univ., Inst. f. Berufskrankhh.) Fr.

Karl Lušicky, Über die Gefahren der stark wirkenden komplexen Quecksilberverbindungen (Novasurol, Salyrgan, Novurit, Neptal). Klin. Bericht. (Wien. klin. Wschr. 48. 1519—20. 6/12. 1935. Zagreb, Jugoslawien, Univ., Med. Klinik.) Frank.

48. 1519—20. 6/12. 1935. Zagreb, Jugoslawien, Univ., Med. Klinik.) Frank. Walther Krantz, Hautschädigungen durch Schönheitsmittel. Vf. bespricht die durch sogenannte Schönheitsmittel, wie Hautcremes, Gesichtswässer, Haarwässer, Haarfarbemittel, medikamentöse Seifen, Lippenstifte, Augenbrauenfarben, Nagelluck, kölnische Wässer u. andere Kosmetica, bei bestimmten überempfindlichen Personen auftretenden Dermatosen. Als Regel für die Behandlung gilt: Ausschaltung der Ursache u. Vermeidung jeden Behandlungsreizes. (Med. Klinik 32. 209—12. 14/2. 1936. Göttingen, Univ., Hautklinik.)

E. H. Schache, Gerbsäure bei der Behandlung von Dermatitis. Die beim Arbeiten mit Kautschukmischungen, welche die Verb.  $[(C_2H_5\cdot N:CH_2)_3]_X$  als Vulkanisationsbeschleuniger enthalten, auftretende Dermatitis kann durch Behandeln der Haut mit verd. Gerbsäurelsgg. verhindert werden. (Manufactur. Chemist pharmac. Cosmetic Perfum. Trade J. 6. 365. Nov. 1935.)

H. Ludwig, Akute Formaldehydbronchiolitis bei Kunstharzarbeiter. 38-jähriger Arbeiter einer Kunstharzfabrik erkrankte an einer schweren akuten Bronchiolitis, hervorgerufen durch geringe, vom Kunstharzstaub abgegebene HCOH-Mengen, wobei möglicherweise mechan. Reizung der Bronchialschleimhaut durch Kunstharzstaub mitgewirkt haben kann. Ausgang in Heilung. (Sammlg. v. Vergiftungsfällen 6. Abt. A. 227. Dez. 1935. Basel, Univ., Med. Klinik.)

Rolf Lange, Tödliche Schwefelwasserstoffvergiftungen an den Klaranlagen einer Papierfabrik. Beim Einsteigen in den Schacht der Klaranlage einer Papierfabrik zwecks Auswechselung der Heber erlitt ein Angestellter der Fabrik eine tödliche H<sub>2</sub>S-Vergiftung. 2 zu seiner Rettung nach etwa 2 Stdn. nachgestiegene Personen konnten zwar noch lebend aus dem Schacht entfernt werden, starben aber nach kurzer Zeit an den Folgen der H<sub>2</sub>S-Vergiftung. (Sammlg. v. Vergiftungsfällen 6. Abt. A. 233. Dez. 1935. Berlin, Univ., Inst. f. Berufskrankheiten.)

## F. Pharmazie. Desinfektion.

W. Brandrup, Uber die Herstellung von Pflanzenextrakten. Allgemeine pharmazeut. techn. Betrachtungen. Vf. wendet sich gegen die Einführung komplizierter u. schwieriger App. u. Verff. in der Defektur. (Pharmaz. Zentralhalle Deutschland 77. 17—19. 9/1. 1936. Cottbus, Kronenapotheke.)

DEGNER.

H. Berry und H. Davis, Der relative Wert der Maceration und der Perkolation für die Bereitung der Digitalistinktur. Zweitägige Maceration mit wiederholtem Umschütteln zieht die wirksamen Stoffe ebenso vollständig aus wie Perkolation, gibt

gleichmäßigere Prodd., ist für kleine Mengen einfacher u. kann daher unbedenklich an Stelle der offizinellen Perkolation angewendet werden. (Quart. J. Pharmac. Pharmacol. 8. 443—46. 1935. London, Coll. Pharmac. Soc. u. Univ. Coll. Hosp.) Degner.

A. W. Bull, Perkolation von Chinarinde und Belladonnawurzel: die Geschwindigkeit der Alkaloidextraktion und der Einfluβ des Zerkleinerungsgrades. Alkaloide u. Gesamtextraktivstoffe (GES) wurden bei Perkolation von Chinarinde mit 80% jeg. neutralem A. aus mittelfein gepulverter Droge schneller als aus grob oder fein gepulverter ausgezogen. Das Verhältnis Alkaloide/GES steigt in den getrennt nacheinander aufgefangenen Perkolatfraktionen. Die GES werden hier leichter ausgezogen als die Alkaloide. Sollen Drogenanteile verschiedenen Feinheitsgrades zugleich perkoliert werden, so ist die am schwersten zu extrahierende Form (hier die feinste) nach oben zu packen, wo sie mit frischestem Menstruum in Berührung kommt. — Bei der Perkolation von Belladonnawurzel mit einer Mischung aus 7 Teilen 90% jeg. A. u. 1 Teil W. zeigten sich im allgemeinen ähnliche Verhaltnisse; doch wurden hier die Alkaloide schneller ausgezogen als die GES. (Quart. J. Pharmac. Pharmacol. 8. 378—85. 1935.)

Joseph B. Parke, Beobachtungen bezüglich der Haltbarkeit von Emulsionen. Die Homogenisierung einer Emulsion, die > ~74 Vol.-% an disperser Phase enthält, führt zu ihrer teilweisen Trennung. Eine nur durch Schütteln bereitete, nicht zur anschließenden Homogenisierung bestimmte Emulsion sollte dagegen mind esten at vol.-% an disperser Phase enthalten, da sonst Abrahmen zu erwarten ist. (Quart. J. Pharmaco. 8. 484—89. 1935. Belfast, Univ.)

Noel L. Allport, Die Gehaltsminderung von Atropinaugensalben bei Aufbewahrung. Funf verschiedene frisch bereitete Atropinaugensalben B. P. C. 1923 bzw. 1934 u. B. P. 1932 wurden in Gelatinekapseln, Sn-Tuben u. irdenen Kruken längere Zeit aufbewahrt. Gelatinekapseln beschleunigen den Verlust der basehaltigen, nicht den der sulfathaltigen Salben. Weitere Einzelheiten im Original. (Quart. J. Pharmac. Pharmacol. 8. 429—34. 1935. The British Drug Houses Ltd.)

Norman Glass, Bemerkungen zur Darstellung und den Eigenschaften von Jodoform und Thymoljodid. Jodoform: Das Geh.-Best.-Verf. von CLARK (C. 1910. II. 1632) ist dem der B. P. vorzuziehen. Feuchtigkeitsgeh.-Best. ist durch Verdunsten des W. nicht möglich, da sich stets auch CHJ<sub>3</sub> verflüchtigt. Auflösen in Chlf. gestattet. zwischen trockenem u. feuchtem CHJ<sub>3</sub> zu unterscheiden. — Thy moljodid (Dijoddithymol, Aristol): Das durch direkte Jodierung erhaltene Prod. ist von dem unter Anwendung von Hypochlorit erhaltenen ganz verschieden. Bei diesem Verf. findet gleichzeitig in gewissem Umfange Chlorierung statt. Weitere Einzelheiten im Original. (Quart. J. Pharmacol. 8. 351—60. 1935. Liverpool, Evans Sons Lescher & Webb Ltd.)

G. J. W. Ferrey, Die Bestimmung von Ferroeisen in Gegenwart organischer Substanz nach dem Verfahren von Heisig. Das genannte Verf. (C. 1928. II. 590) ist vorzüglich geeignet zur Fe¨-Best. in Ggw. von fl. Glucose, arab. Gummi, Traganth, Rohtzucker. Lävulose, Dextrose, Lactose, Glycerin, Milchsaure, Citronensäure u. nicht zuviel Invertzucker. Unbrauchbar ist es bei Ggw. von Süßholz- oder Eibischwurzelpulver (Pillenmassen), Chinin (Eastons Sirup) u. wss. Cochenilleauszug (zusammengesetzter Fe¨-Phosphatsirup B. P.). Das Verf. bietet außerdem verschiedene wesentliche prakt. Vorteile gegenüber dem K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-Verf. Es wird zur Fe¨-Best. in den gezuckerten Fe¨-Verbb. der B. P. u. des B. P. C., in Fe¨-Carbonatpillen u. in Fe¨-Lactat empfohlen. JCl vor HCl, CCl<sub>4</sub> erst gegen Ende zusetzen. (Quart. J. Pharmac. Pharmacol. 8. 344 bis 350. 1935. James Woolley Sons & Co. Ltd.)

R. F. Corran und F. E. Rymill, Die Bestimmung des Quecksilbergehaltes im Mercurochrom. (Vgl. Rymill u. Corran, C. 1935. I. 1269.) Nach dem Geh.-Best.-Verf. des B. P. C. zeigte von 9 Mustern keins den vorgeschriebenen Geh. Folgendes Verf. ist weit zuverlässiger: 0,5 g in 50 ccm W. gel. mit 10 ccm 40% og. NaOH-Leg. u. 2—3 g KMnO4 15 Min. gelinde kochen, der k. Fl. die k. Mischung von 10 ccm H.SO4 u. 200 g W. zusetzen, k. geringen Überschuß 30% g. H.2O2-Leg. zurühren, Überschuß 50% g. KMnO4-Leg. zusetzen, 10 Min. gelinde kochen, durch Zutropfen von verd. Oxalsaurelsg. entfarben, Hg als HgS fallen u. wägen. Nach diesem Verf. zeigten die 9 obigen Muster sämtlich die vorgeschriebenen 25—28% Hg mit einer Streuung bei einem u. demselben Prod. nur noch von 25,71—26,23, bei HgCl2 von 73,50—74,60%. (Quart. J. Pharmac. Pharmacol. 8. 340—43. 1935. Runcorn, Evans Biol. Inst.) Degnee.

J. S. Toal und A. J. Jones, Die Bestimmung des Chinins in Eisenchinincitrat und in Chininsalzen. Die Trocknung des aus seinen Verbb. abgeschiedenen Chinins

erfolgt bei 100° innerhalb 2 Stdn. ohne Zers., wenn nach fast völliger Entfernung des Chlf. absol. A. (2—3 cem) zugesetzt u. eingetroeknet wird. Wird bis zur völligen Entfernung des Chlf. erhitzt oder auch nach dem A.-Zusatz 4—6 Stdn., so tritt Zers. unter Verfärbung u. Abnahme der Basizität ein. Gewichtsanalyt. Best. des Chinins in Fe-Chinineitrat gibt andere Werte als titrimetr. Es wird empfohlen, beide Bestst. auszuführen, um zugleich den vorgeschriebenen Geh. u. einen das prakt. Unvermeidliche nicht übersteigenden Zers.-Grad festzustellen. (Quart. J. Pharmac. Pharmacol. 8. 401 bis 405. 1935. Liverpool, Evans Sons Lescher & Webb Ltd.)

- C. A. Rojahn und W. Fachmann, Beiträge zur pharmazeutischen Analyse. Über die Morphinbestimmung in wässerigen dialysierten Auszügen unreifer Mohnköpfe (Paverisat Burger). Zur Morphinbest. im wss. Dialysat unreifer Mohnköpfe waren 10 für die Morphinbest. in Opium bewährte Verff. unbrauehbar. Brauehbares Verf.: 250 g (~6 g Morphinbest. in Opium bewährte Verff. unbrauehbar. Brauehbares Verf.: 250 g (~6 g Trockenrückstand) neutralisieren, mit HCl sehwach ansäuern, zu diekem Sirup eindampfen, mit 40 cem 90% jag. A. + 5 Tropfen 38% jag. HCl in 5-cem-Portionen verreiben, dekantieren, filtern (f.), mit 3 × 10 cem saurem A. waschen, Saugflasche ebenfalls, eindampfen, in 10 cem 5% jag. HCl lösen, mit 50 cem W. in 100-cem-Meßkolben spülen, mit 15 cem 10% jag. NaOH-Lsg., dann mit 10 cem gesätt. BaCl<sub>2</sub>-Lsg. mischen, auffüllen, f., 80 cem mit 3 × 25 cem Chlf. ausschütteln (a.), Chlf. mit 2 × 5 cem 1% jag. NaOH-Lsg. a. u. verwerfen (v.), alkal. Fll. zurückgeben (z.), mit HCl stark ansäuern, mit 4 × 20 cem Chlf. a., Chlf. mit 2 × 5 cem 1% jag. HCl a. u. v., saure Fll. z., neutralisieren, mit gesätt. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. auf p<sub>H</sub> = 9 bringen, bei 50% mit 5 × 25 cem Isopropylalkohol + Chlf. (1 + 3) a., Chlf. mit 5 cem 0,8% jag. NaHCO<sub>3</sub>-Lsg. a., diese mit 5 cem Chlf. a., Chlf.-Lsgg. über 2 g geglühtem Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> trocknen (tr.), f., eintr., bei 90—100% tr., titrieren (Methylrot). P a v e r i s a t (Ysatfabrik Wernigerode) zeigte so durchschnittlich 0,0144% Morphin u. prakt. keine Nebenalkaloide. Dieser Befund wurde der Größenordnung nach an der Maus (Straubsehe Schwanzrk.) bestätigt. (Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. 273. 515—21. Dez. 1935. Halle-Wittenberg, Univ.)
- J. Endre Koesis, Untersuchung der Sirupe der Ph. Hung. IV. mit Hilfe der Capillar-Luminescenzanulyse. Die Capillarbilder verschiedener Sirupe wurden nach Neugebauer dargestellt u. mit Hilfe des Haitinger-Reichertschen App. untersucht. Die im UV-Licht beobachteten Farbenerscheinungen wurden mit dem Capillarfluorescenzbild des Syrupus simplex als Grundsirup verglichen. Auf Grund ihrer charakterist. Merkmale können die Capillarfluorescenzbilder zur Prüfung der Qualitätsfrage herangezogen werden. (Magyar gyógyszerésztudományi Társaság Értesítője 12. 32—43. 15/1. 1936. Szeged, Ungarn, Allg. u. anorgan. chem. Inst. d. Univ. [Orig.: ung.; Ausz.: dtsch.])

Radium-Chemie Akt.-Ges. (Erfinder: Alfred Müller), Frankfurt a. M., Füllen von Behältern mit festen radioaktiven Stoffen. Man verteilt die Stoffe in Fll. u. schleudert sie derart aus, daß der Nd. in den vorgesehenen Behälter eintritt. — Z. B. 10 ccm einer Lsg. von RaBr<sub>2</sub> mit 5 mg Ra mit 1 ccm BaCl<sub>2</sub>-Lsg., die je ccm 1 mg Ba enthält, u. 0,5—0,1 ccm HCl (1:1) versetzen, nahe an den Kp. erhitzen, Sulfat mit 3 ccm 1º/ojg. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> fällen, noch 1/4 Stde. erhitzen, 12—18 Stdn. stehen lassen, Hauptmenge der Fl. dekantieren, Nd. in ein mit einem Pt-Röhrehen u. Fülltrichter beschicktes Zentrifugenrohr überführen u. etwa 2 Min. bei 1000—2000 Umdrehungen/Minute abschleudern. — 4 Zeichnungen. (D. R. P. 622 903 Kl. 30g vom 9/5. 1934, ausg. 9/12. 1935. E. P. 437 247 vom 7/5. 1935, ausg. 21/11. 1935, u. F. P. 789 674 vom 7/5. 1935, ausg. 4/11. 1935. Beide D. Prior. 8/5. 1934.)

F. Hoffmann-La Roche & Co. Akt.-Ges., Basel, Schweiz, Basische Ester fettaromatischer Säuren. Vg. D. R. P. 594085; C. 1934. I. 3236. Nachzutragen ist, daß aus 1-tropasaurem K u. 2,2-Dimethyl-3-dimethylaminopropylchlorid in sd. Bzl. (3 Stdn.) ein Ester entsteht, Öl,  $[\alpha]_D = -44^\circ$ , die Salze mit Mineralsäuren sind fl. u. in W. ll. (Schwz. PP. 179 696—179 698 vom 6/2. 1934, ausg. 2/12. 1935. Zus. zu Schwz. P. 174 811; C. 1935. II. 4502.)

Eli Lilly & Co.. Indianapolis, Ind., übert. von: Morris 8. Kharasch, Chicago, III. V. St. A. Herstellung von Alkylmercurimercaptoarylverbindungen. Alkylmercuritkinsalicylsäure (1) wird mit aliphat. Diaminen, insbesondere mit Athylen- oder Propylendiamin, in Salze übergeführt. Die Legy. dieser Salze, welche als antisept. Mittel verwendet werden, sind beständiger als die von I u. Alkalien (vgl. A. P. 1672615; C. 1929.

I. 1045), oder die von I u. Äthanolamin (vgl. A. P. 1 862 896; C. 1932. II. 3787). (A. P. 2 012 820 vom 17/2. 1934, ausg. 27/8. 1935.)

Lever Brothers Co., Maine, übert. von: Carl N. Andersen, Watertown, Mass., V. St. A., Arylquecksilberverbindungen heterocyclischer Carbonsäuren erhält man durch Einw. von Phenylquecksilberhydroxyd in sd., wss. Lsg. auf die Säuren; man erhält so aus Furancarbonsäure ein Prod. vom F. 115°, — aus Pyridin-2,3-dicarbonsäure eine Verb. vom F. 163—165°, — aus 2-Phenylchinolin-4-carbonsäure eine Verb. vom F. 206—208°, — aus Nicotinsäure eine Verb. vom F. 193—195°, — aus 6-Methyl-2-phenylchinolin-4-carbonsäureäthylester ("Neocinchophen") eine Verb. vom F. 162 bis 163°. — Aus Cumarincarbonsäure u. mit sd. W. bis zur Lsg. behandeltem Phenylquecksilberacetat eine Verb. vom F. 205—206°. — Die Verbb. haben keimtötende Wrkg. (A. P. 2022 997 vom 9/1. 1935, ausg. 3/12. 1935.)

F. Hoffmann-La Roche & Co. Akt.-Ges., Basel, Schweiz, Haltbare Lösung von 3,3'-diamino-4,4'-dioxyarsenobenzolmethylensulfonsaurem Natrium durch Zugabe von Ascorbinsaure oder deren Salzen bei ph der Lsg. 6,5. Die Lsg. ist längere Zeit luftbeständig. (E. P. 439 935 vom 8/6. 1935, ausg. 16/1. 1936. Schwz. Prior. 6/7. 1934.)

Smith, Kline & French Laboratories, übert. von: Fred P. Nabenhauer, Philadelphia, Pa., V. St. A., Herstellung von Phenyläthylaminoleat. Durch Zusammengeben der Komponenten werden das  $\beta$ -Phenyläthylaminoleat u. das  $\beta$ -Phenyl $\alpha$ -methyläthylaminoleat hergestellt. Die Verbb. dienen zur Behandlung von Erkältungen. (A. P. 2015 408 vom 23/1. 1931, ausg. 24/9. 1935.)

Kali-Chemie Akt.-Ges., Berlin (Erfinder: Heinrich Jungmann, Altona-Othmarschen), Verbindung des Hexamethylentetramins durch Anlagerung von 1 Mol Ca(SCN)<sub>2</sub> an 2 Mol Base, z. B. durch Vereinigen gesätt., wss. Lsgg. oder in A. oder Lösen des Salzes in HCHO (35% oig) u. Einleiten von NH<sub>3</sub>. — Zus. Ca(SCN)<sub>2</sub>·(CeH<sub>12</sub>N<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4 H<sub>2</sub>O, Zers. über 80%. Verwendbar zur Bekämpfung infektiöser u. entzündlicher Erkrankungen, z. B. der Mundhöhle. (D. R. P. 623 495 Kl. 12p vom 16/10. 1934, ausg. 7/1. 1936.)

Aglnkon Gesellschaft für chemisch-pharmazeutische Prāparate m. b. H., Berlin-Schöneberg, Gewinnung stickstoffhaltiger Aglykone, dad. gek., daß 1. aus Pflanzen der Tribus, Subtribus oder den Gattungen: Cascara, Tropaeolum, Reseda, Sedum, Prunus, Rhizobulus, Caryocar durch aufeinanderfolgende Extraktion mit physiol. NaCl-Lsg., A. u. Ä. Auszüge gewonnen u. diese nach Eindickung miteinander vermischt u. mit Meereswasser oder dessen Inhaltsstoffen versetzt werden u. diese Mischung mit Myrosin (I) etwa 48 Stdn. bei gewöhnlicher Temp. behandelt wird, worauf das Ferment abgeschieden u. reine pflanzliche, durch Extraktion mit physiol. NaCl-Lsg. frei von Pflanzensäuren u. dgl. gewonnene Aminokomplexe hinzugesetzt werden, darnach die M. erneut der Einw. von I unterworfen u. nach erneutem Abscheiden des Fermentes die Grundsubstanz mit Ä. ausgeschüttelt wird, — 2. die wiederholte Trennung des I von der Grundsubstanz durch Abschleudern geschieht. — Statt I kann man Glucotropāolin verwenden. Die Aminokomplexe werden aus Pisum sativum gewonnen. — Die Prodd. sind zähe, dunkle Massen, etwas l. in W., verd. A., Trichlorathylen, l. in Bzn., Ä., 96% ig. A., Zus. nach Trocknen im Vakuum über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 67,7% C, 9,55% H, 1,55% N, 0,05% Mineralstoffe, C<sub>16</sub>H<sub>21</sub>O<sub>9</sub>NS<sub>2</sub>K. Verwendung für Heilzwecke. (D. R. P. 623 949 Kl. 12p vom 25/11. 1934, ausg. 8/1. 1936.)

E. Merck, Darmstadt, Salz der racemischen Ephedrinbase (I) mit Cumarin-3-carbon-

E. Merck, Darmstadt, Salz der racemischen Ephedrinbase (I) mit Cumarin-3-carbon-saure durch Rk. in Aceton oder Verschmelzen bei 170—175° hergestellt, hat F. 196°, l. in w. A., wl. in Ä., bewirkt vertiefte Atmung u. leichte Betäubung, während I leichte Erregung verursacht. (Schwz. P. 178 899 vom 18/7. 1934, ausg. 16/10. 1935. D. Prior. 22/9. 1933.)

Oleothesin Co. Inc., übert. von: Oscar H. Stover und Edmund H. Brigham, Buffalo, N. Y., V. St. A., Anästhetikum, bestehend aus Salzen der Procainbase mit Fettsauren von wenigstens 9 C-Atomen, wie Pelargon-, Capryl-. Undecyl-, Laurin-, Myristin-, Palmitin-, Stearin-, Öl-, Erucasaure. Die Salze sind in Ölen l. (A. P. 2027 126 vom 27/10. 1933, ausg. 7/1. 1936.)

Sverre Quisling, Madison, Wis., V. St. A., Anasthetikum aus 4 (Teilen) W., 1 A., 3 Na-Salicylat, 1 Na-Benzoat, 1 Guajacol. Die zu behandelnde Stelle wird zunächst mit einer h. konz. Salzlsg.-Kompresse vorbehandelt, dann trocken gewischt u. die vorgenannte Lsg. aufgebracht. (A. P. 2025 399 vom 29 8. 1933, ausg. 24/12. 1935.)

Griffith H. Riddle, Boston, George A. Ballard, West Newton, und Walter S. Morrell, Boston, Mass., V. St. A., Heilmittel. Frische Pflanzen (Art nicht angegeben; der Referent) werden mechan. zerkleinert, mit W. vermischt, worauf man die Cellulose entfernt, die Lsg. einengt u. hierbei eine unterhalb der Wachstumsbedingungen der Pflanzen liegende Temp. einhält. (Can. P. 350 643 vom 12/3. 1934, ausg. 28/5. 1935. A. Prior. 16/3. 1933.) ALTPETER.

Stanton Knowlton Livingston, Maywood, Ill., V. St. A., Heilmittel aus Maden, z. B. von Calliphora erythrocephala (Schmeißfliege, Brummer) oder Lucilia sericata, die im Alter von etwa 4 Tagen zerkleinert, mit physiol. NaCl-Lsg., LOCKE- oder RINGER-Lsg. extrahiert werden. Die M. läßt man einige Stdn. bei 2-5° stehen, pH etwa 7,5, filtriert erst durch Papier, dann durch BERKEFELD- oder CHAMBERLAND-Filter u. setzt Konservierungsmittel, wie Phenol oder Trikresol oder Merthiolat, zu. Der Extrakt ist z. B. gegen Ostcomyelitis wirksam. (A. P. 2022890 vom 15/11. 1933, ausg. 3/12. 1935.) ALTPETER.

Eli Lilly & Co., übert. von: George B. Walden, Indianapolis, Ind., V. St. A., Antianämisch wirkender Stoff. 100 Pfund frische ganze Schweinemagen, entleert u. gereinigt, werden fein zerkleinert, mit HCl auf pH = 4,5-5 eingestellt ,2-4 Stdn. bei 98-100° F stehen gelassen, im Vakuum zur Trockne gebracht (Temp. unter 100° F), entfettet mit PAe. Man erhalt so etwa 15 Pfund einer M., die peroral ohne weiteres

verwendbar ist. (A. P. 2020 267 vom 17/3. 1933, ausg. 5/11. 1935. E. P. 438 592 vom 13/3. 1934, ausg. 19/12. 1935. A. Prior. 17/3. 1933.)

Eli Lilly & Co., übert. von: George B. Walden, Indianapolis, Ind., V. St. A., Mittel gegen perniciose Anämie. Man setzt dem nach A. P. 1894 247; C. 1933. I. 1972 erhältlichen Prod. Fe-Verbb. zu. — 10 Pfund zerkleinerte Magen u. 20—100 Pfund zerkleinerte Lebern werden bei pH = 3-6 2-4 Stdn. unter 40° verdaut, dann gegebenenfalls getrocknet u. entfettet u. mit z. B. 1-10 Pfund reduziertem Fe oder Fe-Ammoniumcitrat u. 1000—30 000 SHERMAN-Einheiten Vitamin B vermischt (E. P. 438 126 vom 7/5. 1934, ausg. 12/12. 1935. A. Priorr. 27/5. 1933 u. 14/3. 1934. Zus. zu E. P. 411 179; C. 1934. II. 4522.)

ALTPETER.

Gerhard Domagk, Wuppertal-Elberfeld, Desinfektionsverfahren, gek. durch die Verwendung von quaternaren, heterocycl. Stickstoffverbb., die am Ring einen über eine aliphat. Gruppe gebundenen Rest von mindestens 6 C-Atomen tragen. Zum Desinfizieren arztlicher Instrumente dient z. B. eine Lsg. von Dodecylbenzylpiperidiniumchlorid oder von Dodecyl- $\beta$ -oxy- $\gamma$ -propoxypropylpiperidiniumchlorid oder von Geranylbenzylpiperidiniumchlorid oder von Dodecylallyldecahydrochinoliniumbromid oder von 6-Methoxychinoliniumdodecylbromid oder von 6-Hexylaminochinoliniumbenzylchlorid. (Schwz. P. 175 811 vom 21/12. 1933, ausg. 1/6. 1935.) Horn.

Gerhard Domagk, Wuppertal-Elberfeld, Desinfektionsverfahren, dad. gek., daß Guanylverbb. verwandt werden, in denen der Guanylrest mit einem aliphat. Rest von 10-16 C-Atomen verknupft ist. Zum Desinfizieren chirurg. Instrumente dient z. B. eine Lsg. von S-Dodecylisothioharnstoffhydrobromid oder von Dodecylthioathylguanidinhydrobromid oder von Dodecylguanidin oder von Dodecylbiguanid oder von 3-Biguanidinophenyldodecylather oder von Dodecylthioathylbiguanidhydrobromid. (Schwz. P. 176 488 vom 16/12. 1933, ausg. 1/7. 1935.)

Pease and Partners Ltd., Walter Theodore Karl Braunholtz und Ralph

Lozelu Robinson, Darlington, England, Ölemulsionen. Zur Herst. von Desinfektionsmitteln, deren desinfizierender Bestandteil aus Ölen, Ölderivv., z. B. aus Kreosotol, nicht verseiften fetten Ölen, besteht, wird das Öl mit W. in Ggw. eines Schutzkolloids, z. B. Gelatine, Stärke, emulgiert. Es soll ein beständiges Gel gebildet werden. Vor der Bldg. des Gels können der Emulsion weitere Stoffe, z. B. fein verteilter S zugesetzt

werden. (E. P. 428 317 vom 6/2. 1934, ausg. 6/6. 1935.)

Harvel Corp., übert. von: Mortimer T. Harvey, East Orange, N. J., V. St. A., Herstellung von Phenolen. Nuβschalenöl (Anacardium orientale) wird oberhalb 120°, z. B. bis 400°, dest. Das Destillat trennt sich in 2 Schichten; die wss. enthält Essigsaure, die ölige Terpene, organ. Sauren u. hochmolekulare Phenole. Die letzteren werden als Desinfektionsmittel benutzt. (A. P. 2016282 vom 17/3. 1931, ausg. 8/10. 1935.)

René Lafont, La Publicité pharmaceutique. Paris: Libr. des Etudes de vente 1936. (426 S.)

gr. 8°. 42 fr. Handbuch der Deutschen Apothekerschaft. Jg. 25. 1936. Berlin: Deutscher Apotheker-Verl. 1936. (370 S.) 8°. M. 4.50.

# G. Analyse. Laboratorium.

R. P. Jacquemain, Laboratoriumsnotiz. Über eine Vervollkommnung des Maquenneschen Blocks. Vf. empfiehlt einen chromierten Block. Ein gewöhnlicher, sorgfaltig geputzter Block wird ohne vorhergehende Vernickelung direkt chromiert, dann poliert. Die Oberfläche dieses Blocks ist immer rein; es bildet sich kein Oxyd; der Glanz der Chromierung erlaubt eine besonders genaue Beobachtung des F. Dieses gute u. billige Verf. ist dem von Dufraisse u. Chovin (C. 1935. I. 395) empfohlenen Goldblättehen vorzuziehen. (Bull. Soc. chim. France [5] 3. 142—43. Jan. 1936. Besançon, Fac. des Sciences.)

Pierre Jolibois, Über eine neue Diffusionspumpe. Die Spenglersche Hg-Tropfenpumpe arbeitet in dem Maße langsamer, wie sich das Vakuum verbessert. Vf. verbindet
darum eine Tropfenpumpe mit einer Diffusionspumpe. Das in einem elektr. Ofen
geheizte Vorratsgefaß der Diffusionspumpe wurde unten durch ein ca. 70 cm langes
Rohr verlängert, das in ein offenes, großes Hg-Vorratsgefaß tauchte. Das hinter der
Düse der Diffusionspumpe kondensierte Hg wurde durch ein zweites Rohr nach dem
großen Hg-Vorratsgefäß geleitet. Dieses Rohr hatte einen seitlichen Ansatz, durch
den aus einem hochgestellten Hg-Behälter das Hg tropfenweise eintrat u. zusammen
mit dem kondensierten Hg der Diffusionspumpe beim Herunterfallen die Gasreste
mitführte nach dem unteren Vorratsgefäß, wo sie an die Luft entweichen konnten.
(C. R. hebd. Scances Acad. Sci. 200. 1020—22. 1935.)

Winkler.

J. C. Macrae, Ein Sicherheitsvorrichtung für gasbeheizte Soxhletapparate. Zeichung einer Vorr. mit Hg-Ventil, die bei Aussetzung des Druckes der Wasserleitung selbsttätig die Gaszuführung sperrt. Einzelheiten im Original. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 55. 53. 17/2. 1936.)

GROSZFELD.

A. I. Amiantow, Zentrifugierung als Isolierungsmethode der Niederschlage bei quantitativen Bestimmungen. Es wird gezeigt, daß das Zentrifugieren als Methode zur Isolierung von Ndd. die Analyse in vielen Fällen wesentlich beschleunigt. Die Genauigkeit steht der gravimetr. Methode nicht nach u. ist in manchen Fällen der selben überlegen. (Vgl. C. 1936. I. 2987.) (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 7. 630—31. 1934. Stalino.)

Kurt Packendorff, Eine praktische Rührvorrichtung für kleine Flüssigkeitsmengen. Vf. beschreibt eine elektromagnet, betriebene Rührvorr., welche sich beim Arbeiten mit kleinen Substanzmengen u. besonders im Vakuum gut bewährt hat. Die reagierenden Stoffe kommen nur mit Glas in Berührung, Leistete beim Arbeiten mit fl. NH<sub>3</sub> gute Dienste. Skizze im Original. (J. prakt. Chem. [N. F.] 144. 211—13. 11/1. 1936. Moskau, Staatsuniv.)

R. N. Traxler und L. A. H. Baum, Die Durchlässigkeit verdichteter Pulverstoffe. Bestimmung der mittleren Porengröße. Unter Verwendung von Luft als Diffundierungsmittel wurde ein Verf. u. eine App. entwickelt zur Messung der Durchlässigkeit verdichteter, aber nicht fest zusammenhangender Pulverstoffe. Es wird eine Formel abgeleitet zur Berechnung des mittleren Hohlraumdurchmessers aus der Durchlässigkeit u. dem Prozentgeh, an Poren in dem verdichteten Pulver. Es ist möglich durch Außstellung einer einfachen Beziehung zwischen dem Grad der Verdichtung, wie er durch den Prozentgeh, an Hohlräumen gemessen wird, u. dem mittleren Porendurchmesser die Porengröße in einem zerkleinerten festen Stoff für jeden Grad der Vezdichtung zu berechnen. Wenn fl. Stoffe wie Bitumen, Schwefel usw. durch den Zusatz fester Stoffe stabilisiert werden, so üben der Grad der Verdichtung der Teilchen u. die Große der Filme u. Massen an Fil., die sie trennen, einen starken Einfiuß auf die Konsistenz der Mischung aus. Die Kenntnis des mittleren Hohlraumdurchmessers eines pulverformigen Stoifes, wie er in einem fest-fl. System vorhanden ist, ist daher von wakt. Wert. Die Einw, der mittleren Teilehengroße auf den mittleren Porendurchmesser wurde weiter nutersucht; es wurden Werte beigebrucht für Pulver aus Kloseksaure u. Schiefer. (Physics 7, 9-14, Jan. 1936, Maurer, N. J., Barber Asphalt (a) PLATZMANN.

M. Berek. Diagnostik optisch amisciroper Krystalle om:

Anisctropiseffekt
zwischen gekronzten Nicols im Auflicht. Es wird eine Methode zur Best. der opt. Digg.
im auffallenden Licht angegeben, welche sich bestunders für die rakr. De der Brammeralien eignet. Sie kann iedoch auch für schwach

absorbierende oder durchsichtige Krystalle angewandt werden. (Zbl. Mineral., Geol. Paläont., Abt. A. 1936. 15—26.)

B. Groß, Eine neue Anordnung zur Messung von Polarisationsspannungen. Die Messung der Polarisationsspannung in Fll. kann erfolgen, indem unmittelbar nach Abschalten des polarisierenden Stromes die Spannung des Elektrolysiergefäßes gemessen wird. Gute Resultate ergibt dieses Verf., wenn der polarisierende Strom häufig u. nur für kurze Zeit unterbrochen wird. Vf. gibt an Stelle der sonst hierfür verwendeten mechan. Umschalter eine Röhrenschaltung an. Als polarisierender Strom dient in Einwegschaltung gleichgerichteter Wechselstrom. Zur Messung der Polarisationsspannung liegt zum Elektrolysiergefäß ein mit einer Dreielektrodenröhre in Serie geschaltetes Meßinstrument. Das Gitter der Röhre ist an einen im Stromkreis liegenden Widerstand so geschaltet, daß der polarisierende Strom ihm eine negative Vorspannung erteilt. Deshalb ist das Meßinstrument stromlos, solange Strom durch das Elektrolysierzefäß fließt. In der stromlosen Halbperiode jedoch ist das Meßinstrument an die Elektrolysierzelle angeschlossen, da dann die durch den polarisierenden Strom bewirkte negative Vorspannung des Gitters wegfällt. Die Messung kann nach einer Ausschlagsu. einer Kompensationsmethode erfolgen. (Physik. Z. 36. 648—49. 1/10. 1935. Rio de Janeiro, Instituto Nacional de Technologia.)

Kasson C. Gibson, Ein Filter für Licht von der Wellenlänge von 560 m/n. (J. opt. Soc. America 25. 131—35. 1935. — C. 1936. I. 594.)

Ku. Meyer.

Thomas A. Wright, Anwendungen und Leistungsgrenzen des Spektrographen für industrielle Zwecke. Vf. bespricht die zahlreichen Anwendungsmöglichkeiten des Spektrographen in metallograph., mineralchem. u. biochem. Laboratorien. (Metal Progr. 29. Nr. 1. 53—57. Jan. 1936. New York City, U. S. A., Lucius Pitkin, Inc.) WINKLEE.

Henri Triché, Beiträge zum Studium der Struktur von Legierungen mit Hilfe der Spektrographie. Vf. untersuchte Al-Cr- u. Al-Fe-Legierungen, in denen sich Cr- bzw. Fe-reiche Krystalle bilden. Er ließ dazu einen Hochfrequenzfunken zwischen einem 0,1 mm dieken Golddraht u. einer planen Fläche der Legierungen übergehen. Wenn die Proben in Kalkwasser oder in eine oxydierende Lsg. getaucht worden waren, bildete sich auf den Al-reichen Krystallen der Legierungen eine isolierende Schicht, u. der Funke sprang nur nach den unangegriffenen Fe- u. Cr-reichen Krystallen über. Während der Aufnahme wurden die Proben verschoben. Vf. führte eine Cr-Best. mit Hilfe des Sekters in den Krystallen durch; als homologes Linienpaar diente 3057,1 Al: 3125,0 Cr. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 201. 1178—81. 9/12. 1935.) Winkler.

G. Bernheim und G. Revillon, Verbesserung der colorimetrischen Bestimmungen durch Anwendung photoelektrischer Messungen mit dem Dubosq-Colorimeter. Anwendung neuartiger Sperrschichtphotozellen (vgl. Guyot, C. 1933. II. 2706, u. Liandrat, C. 1934. II. 205 u. 1736) in Verb. mit dem Dubosq-Photometer ermöglichte nach Verss. an Jodlsg., KMnO<sub>4</sub>, CuSO<sub>4</sub> u. Methylenblau erhöhte Schnelligkeit, Empfindlichkeit u. Genauigkeit der Messungen unter Herabsetzung persönlicher Einflüsse auf ein Minimum. (Ann. Falsificat. Fraudes 29.5—10. Jan. 1936. Paris.) Groszfeld.

Emilio Daniele, Vergleichende colorimetrische Prüfungen zur rolumetrischen Bestimmung des Säure- und Alkaligehaltes gefürbter Flussigkeiten. Bei der Titration von stark gefärbten Fll. hat sich colorimetr. Tupfelung mit dem App. von WALPOLE bestens bewährt. (G. Farmac. Chim. Sci. affini 84. 155—56. 1935.) GRIMME.

Donald T. Jackson und John L. Parsons, Ein Universalwasserstoffionen-indicator. Beschreibung des Universalindicators von S. Yamada. Bereich von  $p_H=4$  bis  $p_H=10,0$ . Die Farben sind:  $4=\mathrm{Rot}$ ;  $5=\mathrm{Orange}$ ;  $6=\mathrm{Gelb}$ ;  $7=\mathrm{Hellgrün}$ ;  $8=\mathrm{Dunkelgrün}$ ;  $9=\mathrm{Indigo}$  u.  $10=\mathrm{Violett}$ . Der Indicator besteht aus 0,005 g Thymolblau, 0,0125 g Methylrot, 0,050 g Bromthymolblau u. 0,100 g Phenolphthalein in 100 ccm  $95^{\circ}$ /sig. A. Die Leg. wird mit 0,05-n. NaOH neutralisiert u. mit dest. W. auf 200 ccm gebracht. Die Genauigkeit des Universalindicators erwies sich bei der Nachprüfung mit der Glaselektrode oder dem Taylor Comparator als innerhalb 1/2-1 pre-Einheit liegend. Hypochlorit entfärbt den Indicator schnell, doch ist Schätzung des Ph noch möglich. (Paper Trade J. 102. Nr. 3. 44. 16/1. 1936.)

Julius Grant, Fluorescenzindicatoren. Behandelt werden: Vorteile der Fluorescenzmethoden, besonders für trübe u. dunkle Lagg., App. u. Technik, pp. Indicatoren, Säure/Alkalititrationen. Fällungsrkk. Best. von SO<sub>2</sub> in Lebensmittein u. Nachweis von Alkaloiden. (Chem. Age 34. 91—92. 1/2. 1936.)

Großzyeld.

# G. Analyse. Laboratorium.

R. P. Jacquemain, Laboratoriumsnotiz. Über eine Vervollkommnung des Maquenneschen Blocks. Vf. empfiehlt einen chromierten Block. Ein gewöhnlicher, sorgfältig geputzter Block wird ohne vorhergehende Vernickelung direkt chromiert, dann poliert. Die Oberfläche dieses Blocks ist immer rein; es bildet sich kein Oxyd; der Glanz der Chromierung erlaubt eine besonders genaue Beobachtung des F. Dieses gute u. billige Verf. ist dem von Dufraisse u. Chovin (C. 1935. I. 395) empfohlenen Goldblättchen vorzuzichen. (Bull. Soc. chim. France [5] 3. 142—43. Jan. 1936. Besançon, Fac. des Sciences.)

Pierre Jolibois, Über eine neue Diffusionspumpe. Die Spenglersche Hg-Tropfenpumpe arbeitet in dem Maße langsamer, wie sich das Vakuum verbessert. Vf. verbindet darum eine Tropfenpumpe mit einer Diffusionspumpe. Das in einem elektr. Ofen geheizte Vorratsgefäß der Diffusionspumpe wurde unten durch ein ca. 70 cm langes Rohr verlangert, das in ein offenes, großes Hg-Vorratsgefäß tauchte. Das hinter der Düse der Diffusionspumpe kondensierte Hg wurde durch ein zweites Rohr nach dem großen Hg-Vorratsgefäß geleitet. Dieses Rohr hatte einen seitlichen Ansatz, durch den aus einem hochgestellten Hg-Behälter das Hg tropfenweise eintrat u. zusammen mit dem kondensierten Hg der Diffusionspumpe beim Herunterfallen die Gasreste mitführte nach dem unteren Vorratsgefäß, wo sie an die Luft entweichen konnten. (C. R. hebd. Seances Acad. Sci. 200. 1020—22. 1935.)

J. C. Macrae, Ein Sicherheitsvorrichtung für gasbeheizte Soxhletapparate. Zeichung einer Vorr. mit Hg-Ventil, die bei Aussetzung des Druckes der Wasserleitung selbsttätig die Gaszuführung sperrt. Einzelheiten im Original. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 55. 53. 17/2. 1936.)

GROSZFELD.

A. I. Amiantow, Zentrifugierung als Isolierungsmethode der Niederschläge bei quantitativen Bestimmungen. Es wird gezeigt, daß das Zentrifugieren als Methode zur Isolierung von Ndd. die Analyse in vielen Fällen wesentlich beschleunigt. Die Genauigkeit steht der gravimetr. Methode nicht nach u. ist in manchen Fällen derselben überlegen. (Vgl. C. 1936. I. 2987.) (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 7. 630—31. 1934. Stalino.)

Kurt Packendorff, Eine praktische Rührvorrichtung für kleine Flüssigkeitsmengen. Vf. beschreibt eine elektromagnet, betriebene Rührvorr., welche sich beim Arbeiten mit kleinen Substanzmengen u. besonders im Vakuum gut bewährt hat. Die reagierenden Stoffe kommen nur mit Glas in Berührung. Leistete beim Arbeiten mit fl. NH<sub>3</sub> gute Dienste. Skizze im Original. (J. prakt. Chem. [N. F.] 144. 211—13. 11/1. 1936. Moskau, Staatsuniv.)

LINDENBAUM.

R. N. Traxler und L. A. H. Baum, Die Durchlässigkeit verdichteter Pulverstoffe. Bestimmung der mittleren Porengröße. Unter Verwendung von Luft als Diffundierungsmittel wurde ein Verf. u. eine App. entwickelt zur Messung der Durchlässigkeit verdichteter, aber nicht fest zusammenhängender Pulverstoffe. Es wird eine Formel abgeleitet zur Berechnung des mittleren Hohlraumdurchmessers aus der Durchlässigkeit u. dem Prozentgeh. an Poren in dem verdichteten Pulver. Es ist möglich durch Aufstellung einer einfachen Beziehung zwischen dem Grad der Verdichtung, wie er durch den Prozentgeh. an Hohlraumen gemessen wird, u. dem mittleren Porendurchmesser die Porengröße in einem zerkleinerten festen Stoff für jeden Grad der Verdichtung zu berechnen. Wenn fl. Stoffe wie Bitumen, Schwefel usw. durch den Zusatz fester Stoffe stabilisiert werden, so üben der Grad der Verdichtung der Teilchen udie Größe der Filme u. Massen an Fll., die sie trennen, einen starken Einfluß auf die Konsistenz der Mischung aus. Die Kenntnis des mittleren Hohlraumdurchmessers eines pulverförmigen Stoffes, wie er in einem fest-fl. System vorhanden ist, ist daher von prakt. Wert. Die Einw. der mittleren Teilchengröße auf den mittleren Porendurchmesser wurde weiter untersucht; es wurden Werte beigebracht für Pulver aus Kieselsaure u. Schiefer. (Physics 7. 9-14. Jan. 1936. Maurer, N. J., Barber Asphalt Co.) PLATZMANN.

M. Berek, Diagnostik optisch anisotroper Krystalle aus ihrem Anisotropieeffekt zwischen gekreuzten Nicols im Auflicht. Es wird eine Methode zur Best. der opt. Eigganisotroper Krystalldurchschnitte im auffallenden Licht angegeben, welche sich besonders für die mkr. Best. der Erzmineralien eignet. Sie kann jedoch auch für schwach

absorbierende oder durchsichtige Krystalle angewandt werden. (Zbl. Mineral., Geol. Palaont., Abt. A. 1936. 15—26.) ENSZLIN.

B. Groß, Eine neue Anordnung zur Messung von Polarisationsspannungen. Die Messung der Polarisationsspannung in Fll. kann erfolgen, indem unmittelbar nach Abschalten des polarisierenden Stromes die Spannung des Elektrolysiergefäßes gemessen wird. Gute Resultate ergibt dieses Verf., wenn der polarisierende Strom häufig u. nur für kurze Zeit unterbrochen wird. Vf. gibt an Stelle der sonst hierfür verwendeten mechan. Umschalter eine Röhrenschaltung an. Als polarisierender Strom dient in Einwegschaltung gleichgerichteter Wechselstrom. Zur Messung der Polarisationsspannung liegt zum Elektrolysiergefäß ein mit einer Dreielektrodenröhre in Serie geschaltetes Meßinstrument. Das Gitter der Röhre ist an einen im Stromkreis liegenden Widerstand so geschaltet, daß der polarisierende Strom ihm eine negative Vorspannung erteilt. Deshalb ist das Meßinstrument stromlos, solange Strom durch das Elektrolysiergefäß fließt. In der stromlosen Halbperiode jedoch ist das Meßinstrument an die Elektrolysierzelle angeschlossen, da dann die durch den polarisierenden Strom bewirkte negative Vorspannung des Gitters wegfällt. Die Messung kann nach einer Ausschlagsu, einer Kompensationsmethode erfolgen. (Physik. Z. 36. 648—49. 1/10. 1935. Rio de Janeiro, Instituto Nacional de Technologia.)

Kasson C. Gibson, Ein Filter für Licht von der Wellenlänge von 560 mm. (J. opt. Soc. America 25. 131—35. 1935. — C. 1936. I. 594.)

Ku. Meyer.

Thomas A. Wright, Anwendungen und Leistungsgrenzen des Spektrographen für industrielle Zwecke. Vf. bespricht die zahlreichen Anwendungsmöglichkeiten des Spektrographen in metallograph., mineralchem. u. biochem. Laboratorien. (Metal Progr. 29. Nr. 1. 53—57. Jan. 1936. New York City, U. S. A., Lucius Pitkin, Inc.) WINKLER.

Henri Triché, Beiträge zum Studium der Struktur von Legierungen mit Hilfe der Spektrographie. Vf. untersuchte Al-Cr- u. Al-Fe-Legierungen, in denen sich Cr- bzw. Fe-reiche Krystalle bilden. Er ließ dazu einen Hochfrequenzfunken zwischen einem 0,1 mm dicken Golddraht u. einer planen Fläche der Legierungen übergehen. Wenn die Proben in Kalkwasser oder in eine oxydierende Lsg. getaucht worden waren, bildete sich auf den Al-reichen Krystallen der Legierungen eine isolierende Schicht, u. der Funke sprang nur nach den unangegriffenen Fe- u. Cr-reichen Krystallen über. Während der Aufnahme wurden die Proben verschoben. Vf. führte eine Cr-Best. mit Hilfe des Sekters in den Krystallen durch; als homologes Linienpaar diente 3057,1 Al: 3125,0 Cr. (C. R. hebd. Seances Acad. Sci. 201. 1178—81. 9/12. 1935.) Winkler.

G. Bernheim und G. Revillon, Verbesserung der colorimetrischen Bestimmungen durch Anwendung photoelektrischer Messungen mit dem Dubosq-Colorimeter. Anwendung neuartiger Sperrschichtphotozellen (vgl. Guyot, C. 1933. II. 2706, u. Liandrat, C. 1934. II. 205 u. 1736) in Verb. mit dem Dubosq-Photometer ermöglichte nach Verss. an Jodlsg., KMnO<sub>4</sub>, CuSO<sub>4</sub> u. Methylenblau erhöhte Schnelligkeit, Empfindlichkeit u. Genauigkeit der Messungen unter Herabsetzung persönlicher Einflüsse auf ein Minimum. (Ann. Falsificat. Fraudes 29. 5—10. Jan. 1936. Paris.) Groszfeld.

Emilio Daniele, Vergleichende colorimetrische Prüfungen zur volumetrischen Bestimmung des Säure- und Alkaligehaltes gefärbter Flüssigkeiten. Bei der Titration von stark gefärbten Fll. hat sich colorimetr. Tüpfelung mit dem App. von WALPOLE bestens bewährt. (G. Farmac. Chim. Sci. affini 84. 155—56. 1935.) GRIMME.

Donald T. Jackson und John L. Parsons, Ein Universalwasserstoffionen-indicator. Beschreibung des Universalindicators von S. Yamada. Bereich von ph = 4 bis ph = 10,0. Die Farben sind: 4 = Rot; 5 = Orange; 6 = Gelb; 7 = Hellgrün; 5 = Dunkelgrün; 9 = Indigo u. 10 = Violett. Der Indicator besteht aus 0,005 g Thymolblau, 0,0125 g Methylrot, 0,050 g Bromthymolblau u. 0,100 g Phenolphthalein in 100 ccm 95%. A. Die Lsg. wird mit 0,05-n. NaOH neutralisiert u. mit dest. W. auf 200 ccm gebracht. Die Genauigkeit des Universalindicators erwies sich bei der Nachprüfung mit der Glaselektrode oder dem Taylor Comparator als innerhalb ½—1 pheinheit liegend. Hypochlorit entfärbt den Indicator schnell, doch ist Schatzung des Ph noch möglich. (Paper Trade J. 102. Nr. 3. 44. 16/1. 1936.) FRIEDEMANN.

Jnlius Grant, Fluorescenzindicatoren. Behandelt werden: Vorteile der Fluorescenzmethoden, besonders für trübe u. dunkle Lsgg., App. u. Technik, p<sub>H</sub>-Indicatoren, Säure/Alkalititrationen, Fällungsrkk. Best. von SO<sub>2</sub> in Lebensmitteln u. Nachweis von Alkaloiden. (Chem. Age **34**. 91—92. 1/2. 1936.) GROSZFELD.

### a) Elemente und anorganische Verbindungen.

Leonid Kulberg, Anwendung organischer Redoxsysteme in der qualitativen Analyse. I. Theorie der Anwendung organischer Redoxsysteme in der qualitativen Analyse bei Oxydationsprozessen. TSCHUGAEFF (Isvestija Instituta po isutscheniju platiny, 1929) hat als erster darauf hingewiesen, daß das unterschiedliche Oxydationspotential der Anionen PtCl<sub>6</sub> u. IrCl<sub>6</sub> zum Nachweis des IrCl<sub>6</sub> in saurer Lsg. mittels Leukomalachitgrün ausgenutzt werden kann. Vf. leitet für die Anwendung organ. Redoxsysteme in der qualitativen Analyse einige allgemeine Gesetzmäßigkeiten ab, die die theoret. Basis zur Auffindung geeigneter Indicatoren bilden sollen. So ergibt sich, daß bei n=1,2 oder 3 für das anorgan. Redoxsystem das  $E_0$  des anorgan. Systems um mindestens 0.147, 0.129 bzw. 0.019 größer als das  $E_0$  des organ. Systems sein muß. Der Einfluß der [H+] wird am Beispiel der Systeme PtCl, -- + 2 Cl- bzw. ⇒ [W(CN)8] u. Leukotoluylenblau ⇒ Toluylenblau veranschau-Störende Ionen können durch Überführung in Komplexverbb. in wl. oder wenig dissoziierte Verbb. oder durch stufenweise Red. mittels fl. Amalgame ausgeschaltet werden. Die Empfindlichkeit der Redoxrkk. hangt von folgenden Faktoren ab: 1. von der Gleichgewichtskonstante der Rk., 2. von der zur visuellen Erkennung nötigen Menge des Farbstoffes, 3. von der Anzahl der bei der Rk. beteiligten Elektronen, 4. von dem Verhältnis der Mol.-Geww. des gebildeten Farbstoffes u. des gesuchten Ions, 5. bei Rkk. mit Nd.-Bldg. vom Löslichkeitsprod., 6. von der Erscheinung der induzierten Oxydation der Leukoverb. durch den Luft- $O_2$ . Durch Extraktion des gebildeten Farbstoffes mittels organ. Lösungsmm. bzw. durch Tüpfeln auf Filtrierpapier läßt sich die Empfindlichkeit einiger dieser Redoxrkk. bedeutend steigern. Für Reagensglasverss. dürfte die Bldg. von  $0,001\,\gamma$  Farbstoff bei Anwendung der Tüpfelmethode bereits genügen. Weitere Einzelheiten im Original. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 5 (67). 1085-89. 1935. Kiew, Staats-Univ.)

I. Kangun, Über die Bestimmung von Schwefeldioxyd in Gegenwart von Stickoxyden in dem Kammer- und Turmgasen. Zur SO<sub>2</sub>-Best. in den Kammer- u. Turmgasen
in Ggw. von Stickoxyden wird folgende Methodik vorgeschlagen: Das Gasgemisch
wird zunächst in einer NaOH-Lsg. (0,1-n.) absorbiert. Um eine Umsetzung der Alkalilsg.
mit Jod zu vermeiden, wird eine schwache Säure (Borsäure) zugesetzt. Zur Vermeidung
der Oxydation des Sulfits werden dann der alkal. Lsg. oxydationshemmende Substanzen zugeführt (am besten eignete sich dazu ein Gemisch von A. u. Bzl., zu dem
wenig 2-n. NH<sub>3</sub>-Lsg. zugesetzt wird). Die Lsg. selbst wird dann mit Jod titriert. Die
Verss. mit Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-Lsgg. zeigten befriedigende Ergebnisse. (J. chem. Ind. [russ.:
Shurnal chimitscheskoi Promyschlennosti] 1934. Nr. 5. 33—35. Odessa.) KLEVER.

Colin W. Whittaker, Frank O. Lundstrom und W. L. Hill, Bestimmung von Monocalciumphosphat mit Hilfe von Harnstoff. (Vgl. C. 1935. I. 2067.) Die Rk. Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O + CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> = H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>·CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> + CaHPO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O u. die Tatsache, daß Harnstoffphosphat in A. l. ist, CaHPO<sub>4</sub> dagegen nicht, legen Vff. einer neuen Best.-Methode für Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> zugrunde. Eine Probe mit wenigstens 1 g Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O wird in einem 100-cem-Meßkolben mit 50 ccm einer Lsg. von 90 g Harnstoff in 100 ccm W. 4 Stdn. geschüttelt; man füllt auf mit W., filtriert durch ein trockenes Filter (die ersten ccm Filtrat werden verworfen), setzt zu 25 ccm Filtrat 75—100 ccm 95% oig. A. zu, rührt gut um, filtriert u. wäscht mit 300—350 ccm A.; Filtrat + Waschwasser werden mit W. auf 500 ccm verd., 25 ccm zur Trockne verdampft, Harnstoff durch nochmaliges Eindampfen mit 5 ccm HCl u. 25 ccm HNO<sub>3</sub> zerstört (evtl. wiederholt), dann werden 10 ccm konz. HNO<sub>3</sub> u. etwas W. zugesetzt, mit NH<sub>4</sub>OH neutralisiert u. mit HNO<sub>3</sub> leicht angesäuert; nach Auffüllen auf 75 ccm wird mit Molybdatlsg. (30 ccm genügen) in üblicher Weise P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bestimmt. Vff. erörtern Einzelheiten des Verf. u. die Fehlerquellen u. geben Beleganalysen von reinem Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> u. von Superphosphat. (J. Ass. off. agric. Chemists 18. 122—27. 1935. Washington, Bur. of Chem. and Soils.)

N. I. Tscherwjakow und E. N. Deutschmann, Volumetrisches Verfahren zur Bestimmung von Aluminium. Die volumetr. Methode der Al-Best. von HENRY u. QUADRAT wird in der Bauxitanalyse wie folgt durchgeführt: die Probe (0,5—1 g) wird in Ni- oder Ag-Tiegel aufgeschlossen (300°), in W. gel., vom Fe- u. Ti-Nd. filtriert, der Nd. in HCl aufgel. u. nochmals mit 50°/oig. NaOH-Lsg. gefällt. Die vereinigten Filtrate werden auf 250 ccm aufgefüllt; in einem Teil wird nach Zugeben von Natrium-

oxalatlsg. die freie Säure mit Phenolphthalein als Indicator u. 0,1-n. NaOH titriert, im anderen Teil nach Zusatz von Seignettesalz die aus dem  $\mathrm{AlCl_3}$  freiwerdende Säure u. die ursprünglich vorhandene freie Säure titriert. Die Differenz der beiden Titrationen ergibt den Al-Geh. (1 cem 0,1-n. NaOH = 1,35 mg Al). (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] 4. 508—10. 1935.) v. FÜNER.

- S. M. Binuss, Die Reduktion von dreiwertigem Eisen mit metallischem Aluminium. Vf. schlägt vor, die Analyse der Eisenerze, welche zur Zeit nach ZIMMERMANN-REIN-HARDT ausgeführt wird, zur Verbilligung der Reagenzien wie folgt abzuändern: 0,5 g Erz werden in 10 ccm HCl (D. 1,19) gel. u. vorsichtig mit metall. Al versetzt. In 3 bis 4 Min. ist die Red. zu Ende; zur Lsg. des überschüssigen Al werden noch 20 ccm H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:3) zugegeben; nach der völligen Auflösung u. Verdünnung auf ca. 150 ccm wird Fe nach KNOPP mit Dichromat bestimmt. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] 4. 510—11. 1935.)
- N. I. Saitzew, Technische Methode der Analyse von Manganerzen. Vf. beschreibt folgende Methode zur Best. von Mn in Mn-Erzen: 0,5 g Mn-Erz werden in einer Porzellanschale mit 15 ccm konz. HCl übergossen, erwärmt u. auf 5—6 ccm eingedampft, mit 25 ccm H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:4) versetzt u. bis zur Entw. von SO<sub>3</sub>-Dämpfen eingedampft, mit 25 ccm H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:4) versetzt u. bis zur Entw. von SO<sub>3</sub>-Dämpfen eingedampft. Nach dem Abkühlen wird h. mit 20—25 ccm W. aufgenommen, filtriert, mit verd. HNO<sub>3</sub>-Lsg. (5:100) Fe-frei gewaschen, dann mit h. W. 3—4 mal nachgewaschen u. der Nd. wie gewöhnlich getrocknet, geglüht u. gewogen. Das Filtrat wird auf 500 ccm aufgefüllt, 50 ccm in einen 500 ccm Erlenmeyer-Kolben abgemessen, mit 20 ccm HNO<sub>3</sub> (1:1) u. 50 ccm h. dest. W. versetzt, erwärmt u. 1—2 Min. gekocht. Zur h. Lsg. werden 15 ccm AgNO<sub>3</sub>-Lsg. (17 g in 1 l) u. je nach Mn-Geh. 50—70 ccm 40 bis 50° w., frische (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>-Lsg. (500 g im Liter) versetzt u. 8 Min. im sd. W.-Bad gehalten; abgekühlte Lsg. wird dann mit 25 ccm NaCl-Lsg. (12 g im Liter) u. 30 ccm HNO<sub>3</sub>-Lsg. (1:1) u. mit As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lsg. (4 g As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 8 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> im Liter) bis zur gelbgrünen Farbe zurücktitriert. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] 4. 704. v. Füner.
- M. I. Schubin, Beschleunigtes Verfahren zur Bestimmung von Kupfer in Zink. 20 g der synthet. Probe mit bis 0,03 Cu, 2½ Pb, je 0,5 As u. Sb, 0,15 Fe, Rest Zn werden in HNO<sub>3</sub> (1,4) gel., zur Entfernung des HNO<sub>3</sub>. Überschusses eingedampft, mit H<sub>2</sub>O verd., 15—20 ccm HNO<sub>3</sub> (1,4) zugesetzt, mit H<sub>2</sub>O auf 175—200 ccm gebracht u. bei 30—40° mit Netzelektrode unter Rühren mit 2 Amp. elektrolysiert; falls Cu-Nd. fleckig, nochmals lösen u. elektrolysieren. Ausführung der Best. in 2½ 3 Stdn. Genauigkeit 0,001—0,002% (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] 4. 155—58. 1935.)
- W. K. Solotuchin, Über die Schnellbestimmung von Kupfer in arsenigessigsauren Kupfersalzen. Es wird die Methode der Cu-Best. in arsenigessigsauren Cu-Salzen, wie Parisergrün u. Insekticiden nach Parkes nachgeprüft. Sie besteht in der Übersattigung der Lsg. mit NH<sub>3</sub>, wodurch sich Cu-Ammoniakat bildet, welches mit einer KCN-Lsg. titriert wird. Es zeigte sich, daß die Methode genügend genau ist u. rasch durchführbar ist. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] 4. 111. 1935.) KLEVER.
- K. N. Todorović und V. M. Mitrović, Die quantitative Trennung von Cr, Al, Fe und die vollständige Analyse des Chromits. 0,2—0,3 g Chromit werden im Pt-Tiegel mit einem Gemisch von Borax u. K-Na-Carbonat 2—3 Stdn. geschmolzen. Die Schmelze wird in W. gel. u. dann die Analyse in bekannter Weise durchgeführt, ohne daß es notwendig wäre, wie bei Anwendung von Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, die erhaltene Lsg. der Schmelze zur Trockne einzudampfen. Man bestimmt im Filtrat das Cr u. im Nd., nach Lösen in HCl, das Fe + Al. (Bull. Soc. chim. Royaume Yougoslavie [jugoslaw.: Glassnik chemisskog Druschtwa Kralewine Jugosslawije] 5. 219—27. Belgrad, Univ.) Schönf.
- H. Terlet und A. Briau, Bestimmung der Eisen- und Aluminiumoxyde in natürlichen Calciumphosphaten. Das Verf. von Lasne [Ausfällung des FePO<sub>4</sub> durch NaOH, des AlPO<sub>4</sub> aus dem Filtrat mit NH<sub>3</sub>. Umfällung mit (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S] ist nur auf Al-reiche Phosphate anwendbar. Vf. erhält genaue Ergebnisse durch Ausfällung in schwach essigsaurer Lsg. bei 60—70°, wenn zuvor SiO<sub>2</sub> u. F-Verbb. durch Aufschluß mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + HNO<sub>3</sub> entfernt sind. Die Ndd. von Fe u. Ål-Phosphat sind aber schwach bas. (1 Mol P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> zu 1,1 Mol Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bzw. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), woraus bei kleinen Mengen Nd. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hinreichend genau zu berechnen ist. Bei größeren Mengen fällt man P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> mit NH<sub>4</sub>-Molybdat. Angabe einer Arbeitsvorschrift. (Ann. Falsificat. Fraudes 28. 605—08. Dez. 1935. Compagnie de Saint-Gobain.)

XVIII. 1.

William O. Vanderburg, Eine Notiz über die Verwendung von Ultraviolettlampen in Bergwerksbetrieben zur ruschen Erkennung von Scheelit in Erzen auf Grund der Fluorescenz. Vf. beschreibt eine zur Erregung der Fluorescenz des Scheelits besonders geeignete Lampe, die sich des Hochspannungsunterbrechungsfunkens zwischen Eisenelektroden bedient. Der sichtbare Anteil des Lichtes ist so gering, daß die Lampe ohne Filter verwendet werden kann. Die hellblaue Fluorescenz des Scheelits ermöglicht dessen leichte Unterscheidung von Caleit u. Quarz. Bei der Aufbereitung läßt sich der jeweilige Geh. im Erz an der Stärke der Fluorescenz erkennen. (U. S. Dep. Interior. Bur. Mines. Informat. Circular 6873. 3 Seiten. 1935.)

#### c) Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

M. I. Knjaginitschew, Jodometrische Mikromethode zur Bestimmung des Gesamtstickstoffs. Die jodometr. N-Best. wurde zu einer Mikromethode ausgearbeitet, zwecks Anwendung auf kleine Mengen Pflanzenmaterial, z. B. zur N-Best. in einem Samen. 0,01—0,05 g Substanz, enthaltend 0,2—0,7 mg N, werden im Reagensglas mit 1—2 cem konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. etwas K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1—2 Min. verkocht. Nach Erkalten werden 2 Tropfen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zugesetzt u. die Fl. vorsichtig 1—2 Min. zum Kp. erhitzt. Man setzt dann wieder 1—2 Tropfen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nach Erkalten zu u. kocht erneut 1—2 Min., das Kjeldahlisat ist dann meist vollkommen klar; notfalls wird die H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Behandlung wiederholt. Die hierbei sich entwickelnden Gase werden durch ein aufgesetztes U-Röhrehen mit A-Kohle aufgefangen, oder sie werden in W. eingeleitet. Die fertige Lsg. wird mit wenig W. in einen Erlenmeyer umgespült (Gesamtvol. der Fl. nicht über 30 ecm), mit 5-n. NaOH neutralisiert u. ein Überschuß von 0,5 ccm 0,1-n. Lauge zugefügt. Zur abgekühlten Lsg. gibt man 2 ccm Hypobromitisg., schüttelt durch, setzt 2 ccm 10% ig. KJ-Lsg. zu u. nach Schütteln 2 ccm 2-n. HCl. Nach 10—20 Min. wird das Jod mit ½ 100-n. Thiosulfat (Stārke) titriert. (Bull. appl. Botany, Genetics Plant Breed. [russ.: Trudy po prikladnoi Botanike, Genetike i Sselekzii] [3] Nr. 5. 273—82. 1935.) SCHÖNFELD.

T. M. Gorelkina, Jodocolorimetrische Methode der Starkebestimmung. Die jodocolorimetr. Methode von Paloheimo (C. 1931. II. 3122) eignet sich sehr gut zur Stärkebest. in Korngetreidekulturen (Hafer, Weizen usw.). (Bull. appl. Botany, Genetics Plant Breed. [russ.: Trudy po prikladnoi Botanike, Genetike i Sselekzii] [3] Nr. 5. 291—99. 1935.)

A. Sprecher von Bernegg, E. Heierle und F. Almasy, Spektrophotometrische Bestimmung von Chlorophyll a, Chlorophyll b, Carotin und Xanthophyll. Das Verf. gestattet die Best. der vier Farbstoffe nebeneinander noch in Proben von 200 qem Blattfläche mit einer Genauigkeit von etwa 5%. Extinktionskurven vgl. Original. (Biochem. Z. 283. 45—52. 14/12. 1935. Zürich, Techn. Hochschule.)

# H. Angewandte Chemie.

## I. Allgemeine chemische Technologie.

Sidney D. Kirkpatrick, Was die Forschung erschafft, vollendet die chemische Technik. Als Beispiele für moderne Verff. der chem. Technik beschreibt Vf. die Herst. von synthet. Kautschuk (Du Prene) aus C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> u. von synthet. Campher aus Terpentin u. verweist auf die Farbstoffgewinnung als Stammindustrie. (Chem. metallurg. Engng. 42. 587—94. Nov. 1935.)

—, Neue Verfahren und Diagramme. Beschreibung von 42 neuen Verff. der chem. Industrie mit 32 schemat. Zeichnungen. (Chem. metallurg. Engng. 42. 595—610. Nov. 1935.)

R. K. MÜLLER.

—. Neue Produkte der Verarbeitungsindustrien. Alphabet. angeordnete Liste neuer chem. Prodd. unter Angabe der Herstellerfirma u. des Verwendungszweckes. (Chem. metallurg. Engng. 42. 611—15. Nov. 1935.)

R. K. MULLER.

—, Neue Konstruktionen und Geräte auf der chemischen Ausstellung. Beschreibung verschiedener bei der 15. Ausstellung der chem. Industrie in New York (1.—7/12. 1935) ausgestellter App. (Chem. metallurg. Engng. 42. 627—40. Nov. 1935.) R. K. Müller.

ausgestellter App. (Chem. metallurg. Engng. 42. 627—40. Nov. 1935.) R. K. Müller. J. W. Alexejewski und B. A. Wasskowski, Untersuchungen auf dem Gebiet der Wiedergewinnung der Dampfe fluchtiger Lösungsmittel mit festen Sorbentien. (I. Mitt.) Untersuchung der Adsorption und Desorption von CCl<sub>4</sub> an granulierter Kohle. Von A-Kohle, Marke "AG", auf 3 mm abgesiebt u. bei 110° vorgetrocknet, wird die stat. Aktivität mit einem CCl<sub>4</sub> enthaltenden Luftstrom (4,5—100 mg CCl<sub>4</sub>/l) bestimmt. Für

die Isothermen für 20—50° werden die Koeff.  $\beta$  u. 1/n der Freundlichen Adsorptionsgleichung:  $a = \beta \cdot c_0^{1/n}$  (a = adsorbierte Menge,  $c_0 =$  Konz. des CCl, im Gemisch) berechnet.  $\beta$  fällt, 1/n steigt mit steigender Temp. Zur Best. des Porenvol. u. der Strukturve wird die 20°-Isotherme bis 652 mg CCl<sub>4</sub>/l fortgesetzt u. die adsorbierte Menge auf das Porenvol. umgerechnet. Die für einen bestimmten Sättigungsgrad S des CCl<sub>1</sub>-Luftstromes ( $S=p/p_S$ ; p= Partialdruck des CCl<sub>4</sub> im Gemisch,  $p_S=$  Dampfdruck von CCl<sub>4</sub> bei der Vers. Temp.) in Anspruch genommene Porenweite D in  $\mu\mu$  berechnet sich nach der vereinfachten Thomson-Gleichung:  $D = 1.85 / -\log S$ . Für 5  $\alpha$ -Werte wurde nach Lindau (C. 1932. II. 3689) das Verhaltnis von log S für 20 u. 50° zu 1,25 bestimmt. Nach der modifizierten Potentialtheorie von Polanyi (C. 1932. II. 991) wäre das Verhältnis:  $T_2:T_1=1,102$ . Nach der Theorie der Capillarkondensation ist das Verhältnis bestimmt durch:  $\sigma_1 \, \delta_1 \, T_2 : \sigma_2 \cdot \delta_2 \cdot T_1 = 1,214$  ( $\sigma=$  Oberflächenspannung,  $\delta=$  D.). Die Adsorption von CCl<sub>4</sub> erfolgt daher gemäß der Theorie der Capillarkondensation. Bei der Best. der dynam. Aktivität wurde der Zeitpunkt z des Durchbrechens am Auftreten der Cu-Flamme (Vergleichsflamme) bestimmt. Die Bestst. wurden ausgeführt mit Geschwindigkeiten v von 0,5-2,0 l/Min. qcm, Konzz. co von 5-100 mg/l u. Schichtdicken L von 3-30 cm. Zwischen z u. L besteht eine lineare Abhängigkeit. Die Neigung K dieser Geraden ist die Zeit, in der 1 cm der Schicht bis zum Durchbruch gesätt. wird. Für konstantes  $c_0$  ist  $K \cdot v = \text{const.}$ , bei Erhöhung von  $c_0$  fällt K. Die Achsenabschnitte der Geraden ( $\tau$  auf der negativen z-Achse, h auf der L-Achse) geben die "verlorene Zeit", bzw. die "tote Schicht" an. h steigt mit  $c_0$  u. v.  $\tau$  fällt mit steigendem  $c_0$ ,  $\tau \cdot / v = \text{const.}$  Die Desorption erfolgte mit W.-Dampf bei 130 bis 135°. Bei 92—94°/ $_0$ ig. Desorption in 40—45 Min. beträgt der Dampfverbrauch das 6,7—6,9-fache der CCl<sub>4</sub>-Menge. Die ausgedämpfte Kohle wird bei 140° mit Luft getrechnet. trocknet. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii 8. 779-801. 1935. Chem. Techn. Inst. Leningrad, Lab. f. Adsorptionstechnik.) BAYER.

J. W. Alexejewski und S. I. Asarch, Untersuchungen auf dem Gebiet der Wiedergewinnung der Dämpfe flüchtiger Lösungsmittel mit festen Sorbentien. (II. Mitt.) Untersuchung der Adsorption und Desorption von Schwefelkohlenstoffdampf geringer Konzentration an A-Kohle. (I. vgl. vorst. Ref.) Die Isothermen der stat. Aktivität der A-Kohlensorte AG für CS<sub>2</sub>-Luftgemische werden für 0, 20 u. 30° bei  $c_0 = 2-40$  mg/lbestimmt. Nach dem Lindauschen Kriterium erfolgt die Absorption von CS<sub>2</sub> in dem untersuchten Konz. Gebiet nach der Potentialtheorie. Si, Al u. Fe-Gele haben nur geringe Adsorptionsfähigkeit für CS<sub>2</sub>. Da ein sicherer Indicator für den Durchbruch von CS<sub>2</sub> bei der Best. der dynam. Aktivität von A-Kohle nicht gefunden werden konnte, wurden 4 hintereinandergeschaltete Gefäße verwendet u. nach je 10 Min. gewogen. Mit steigendem  $c_0$  nimmt jede Teilschicht bis zum Durchbruch u. im ganzen mehr CS<sub>2</sub> auf. Aus den (graph. ermittelten) Zeiten z bis zum Durchbruch der Teilschichten u. L wird K,  $\tau$  u. h bestimmt. Die Länge  $L_0$  der wirksamen Schicht wird nach W. Ponndorff u. H. W. Knipping (C. 1929. I. 2904) berechnet. K u.  $\tau$  fallen,  $L_0$  u. h steigen mit steigendem  $c_0$ . Aus der Beziehung  $K = a/v \cdot c_0$  wird die stat. Aktivität berechnet, die mit den anfangs gefundenen Werten gut übereinstimmt. Bei Erhöhung von v ( $c_0 = \text{const.}$ ) fällt K u.  $\tau$ , während h steigt. Zwischen  $\tau$  u. v besteht die Beziehung:  $\tau_1: \tau_2 = (v_2: v_1)^n$ ; n ergibt sich im Mittel zu 0,5. Die Desorption erfolgte durch Behandlung mit fl. A. stat. (portionsweise), dynam. (Durchlaufen von A. durch die Kohleschicht), ferner dynam. mit A.-Dampf u. W.-Dampf. Während in den 3 zuerst genannten Fällen die Wirkungsdauer der regenerierten Kohle auf 77—80°/ $_0$  ihres ursprünglichen Wertes sinkt, nimmt sie bei W.-Dampf sogar etwas zu. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 8. 802—22. 1935.)

B. N. Rutowski und N. I. Antropowa, Über die Absorption von Phenol durch aktivierte Kohle. Die Absorptionsfähigkeit von 4 verschiedenen A-Kohlen (aus Torf, Birke, Knochen u. Anthrazit) für wss. Lsgg. von Phenol (2,5—3,95 g/Liter) in frischem u. regeneriertem Zustand wird nach der dynam. Methode bestimmt. Bei der erstmaligen Behandlung ist das Verhältnis der Kohle zu der W.-Menge, bei der der Durchbruch erfolgt (99,5%) von der Kohle festgehalten) für Torfkohle 1:49, für Birkenkohle 1:44, während für Carbo-Norit zum Vergleich 1:40 angegeben wird. Die Regeneration geschieht durch Extraktion mit h. Bzl. (32%) der behandelten W.-Menge) u. nachfolgendes Behandeln mit W.-Dampf bei 170—180%. Während bei regenerierter Kohle aus Knochen u. aus Anthrazit sehon bei der 1. Probe (30 Min.) der Durchbruch

erfolgt ist, geschicht dies bei 4-mal regenerierter Birkenkohle u. bei 11-mal regenerierter Torfkohle erst unch 2 Stdn. Die Optimaltemp, für Torfkohle betragt 40°, wobei die Aufnahmefälugkeit fast doppelt so groß ist als bei 22°. (J. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoi Promyschlennosti] 12. 940—47. 1935. Lab. f. plast. Massen, Moskauer Chem.-techn. Inst. MENDELEJEW.)

BAYER.

E. Kirschbaum, Der Wirkungsgrad von Rektifizierböden. Der Begriff des Wirkungsgrades von Rektifizierböden wurde gedeutet; es wurde unterschieden zwischen der bisher übliehen, fehlerhaften Deutung (ideeller Wirkungsgrad) u. der vom Vf. gegebenen Deutung des tatsächliehen Wirkungsgrades, Aus den Betrachtungen ergeben sich einige Folgerungen für den prakt. Bau von Rektifiziergeräten; verschiedene Beispiele werden besprochen. (Arch. Wärmewirtseh. Dampfkesselwes. 16. 277—78. Okt. 1935. Karlsruhe.)

G. Ribaud, Herstellung hoher Temperaturen. Kurze Beschreibung der zur Herst. hoher Tempp. geeigneten Ofen (Flammöfen, elektr. beheizte Öfen — mit granulierter Kohle, mit Metalldrähten im Vakuum, Kohlerohröfen, Kohlestaböfen, Lichtbogenöfen — Induktionsöfen, Kathodenstrahlenöfen u. Strahlungsöfen mit konz. Strahlung). (Chim. et Ind. 35. 3—11. Jan. 1936. Paris, Faculté des Seiences.) Jt. Schmidt.

Charles Frederick Goodeve, London, Entfernung von Schwefeldioxyd, dad. gek., daß die Gase zunächst mit einer sauten Lsg. von Eisensulfaten u. hierauf mit einer alkal. Suspension von Eisenhydroxyden behandelt werden. (A. P. 2021548 vom 24 5. 1932, ausg. 19 11. 1935. E. Prior. 19 6. 1931.)

HAUSWALD.

Wilhelm Geldbach, Fabrik für Bergwerksbedarf, Gelsenkirchen, Füllmasse zur Speicherung von Gasen, insbesondere von gelöstem Acetylen, in Druckbehältern, bestehend aus einem gefachten Gemisch tier. Haare, das unter schiebendem Druck in den Gasbehälter eingefülzt ist. Zur Einfilzung können z. B. Renntiermoos, Baumflechten, Asbest, Tort u. dgl. zugesetzt werden. (D. R. P. 623 604 Kl. 26b vom 30 4. 1933, ausg. 30 12. 1935.)

## III. Elektrotechnik.

Willis Jackson, Die dielektrischen Verluste eines oblorierten Diphenyls. Vf. untersuchte die dielektr. Verluste eines oblorierten Diphenyls im Frequenzbereich 50—10° Hz bei Tempp, zwischen —20° n. +80°. Für die Messungen im Bereich 10° bis 10° Hz diente die bereits für die C. 1985. H. 1836 referierte Arbeit benutzte Resonanz-Substitutionsmethode. Im Hörfrequenzbereich n. bei 50 Hz wurden die Messungen in Scherken Brückenangen vorgenommen. Es ergab sich für jede Frequenz ein scharfes Macimum der Verluste in Abhängigkeit von der Temp, das sich von +40° bei 10° Hz nach —3° bei 50 Hz verschob. Soweit die Messungen un derseilben Probe vorgenommen wurden, war die Höbe des Maximums für alle Frequenzen die gleiche. Die Ergebnisse werden an Hand der Derxysschen Theorie disknitiert n. zur Konst. des Materials in Beniehung gebracht. (Proc. Rey. Soc., London, Ser. 3, 153, 158—66. 2/12, 1985. Oxford, Magdalen College, Engineering Lah.)

BÜCHNER.

Humbert Cantoni und Paul Jouvin, Die heutige Entwicklung in der Fabrikation und den Ausrendungen von elektrischen Akkumulatoren. Zusammenfassender Bericht über die gebrünchlichsten Akkumulatorentypen. Besprechung ihrer Wirkungsweise, Eige, n. Anwendungsgebiete. (Technique mod. 27. 615—20. Sept. 1935.) BÜCHNER-

J. T. Margregor Morris und D. E. H. Jones, Eine spektrographische Prüfung von Lichtbigen zwischen glutten Bullbohlen und ihr Zustramenhang mit der Kerzenstürke je Ampère des positiven Kraters. Mit einem Quarzspektrographen werden die Lichtbögen zwischen 2 senkrecht stehenden oder 3 in der Form eines Y angeordneten Rußkohlen untersucht, von denen die positive horizontal liegt, während die beiden negativen schräg nach oben gerichtet sind. Die Kohlen weisen verschiedene Reinheitsgrade auf, wie Vergleiche mit dem Fe-Bogenspektrum u. den "letzten Linien" von speziellen Pulverpräparaten der General Electric Comp. ergeben. Der Zusammenhang zwischen den Kohlespektren u. der Kerzenstärke je Amp. des positiven Kraters wird unter verschiedenen Versuchsbedingungen aufgesucht. Es zeigt sich hierbei, daß sich prakt. alle Verunreinigungen aus den Kohlen entfernen lassen, ohne daß dadurch die Kerzenstärke je Amp. geändert wird. — Vergrößerte Aufnahmen der ultravioletten Teile der untersuchten Spektren sind wiedergegeben. (Proc. physic. Soc. 47. 667—77. 1935. London, Univ., Queen Mary College.)

Comp. Française pour l'Exploitation des Procédés Thomson-Houston, Frankreich, Seine, Elektrisches Isoliermittel, bestehend aus fluorierten Wachsen, z. B. Paraffinen. Das Fluorieren erfolgt zweckmaßig durch chem. Rk. von SbF<sub>2</sub> auf chlorierte Wachse in Ggw. eines Losungsm., wie Bzl., u. eines Katalysators, wie SbCl<sub>2</sub>. Das Isoliermittel stellt eine sehr stabile u. unbrennbare Verb. mit hoher DE. dar. (F. P. 792 265 vom 9/7. 1935, ausg. 26/12. 1935. A. Prior. 28/7. 1934.) H. WESTPHAL.

English Electric Co. Etd., London, und Charles Dudson Jamieson, Stafford, England, Isolierung elektrischer Leiter. Der nackte oder mit Email bedeckte Leiter wird mit schraubenförmig gewickeltem Papierband umwunden, das mittels Na-Wasserglas befestigt wird. Dem Wasserglas können noch 5—10°/0 weitere Klebe- oder Plastifizierungsmittel, wie das sogenannte Aquaresin, zugegeben werden. Die Isolation ist unbrennbar. (E. P. 438 061 vom 25/5. 1934, ausg. 5/12. 1935.) H.Westehal.

British Thomson-Houston Co. Ltd., London, England, Elektrischer Schalterkontakt, bestehend aus Ag, 0,5—20% PbO u. eventuell einem Metall der W- u. Mo-Gruppe. Je nach dem Verwendungszweck können die Gehh. an Ag bzw. Mo oder W zwischen 95 u. 35% bzw. zwischen 2 u. 64% schwanken. Die Herst. erfolgt durch Sintern der aus den gepulverten Stoffen geformten Kontakte, zweckmäßig in reduzierender Atmosphäre. (E. P. 437 713 vom 23/5. 1935, ausg. 28/11. 1935. A. Prior. 23/5. 1934.)

Soc. Industrielle des Condensateurs, Frankreich, Seine, Elektrischer Wülerstand, bestehend aus einer C-Schicht auf einem Isolierträger, besonders aus Porzellan. Um den Widerstand vor den schädlichen Einww. der Atmosphäre u. mechan. Beschädigungen zu schützen, wird er mit einer biegsamen Isolierhaut, besonders aus Celluloseacetat, umgeben, die zur Kennzeichnung des Widerstandswertes mit der diesem entsprechenden Farbe versehen ist. (F. P. 789 034 vom 19/4. 1935, ausg. 22/10. 1935.) H. Westphal.

British Thomson-Houston Co. Ltd., London, England, Elektrischer Hochspunnungswiderstand, bestehend aus einer Mischung von leitenden u. halbleitenden Stoffen mit einem bei n. oder nur wenig erhöhter Temp. erhärtenden Bindemittel. Als solches dient Gips, dem MgO oder andere Oxyde, wie Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BeO oder TiO<sub>2</sub>, zugegeben sind. Der Widerstand besitzt große Konstanz u. ist gegen Dämpfe verhältnismäßig unempfindlich. (E. P. 438 706 vom 26/6. 1935, ausg. 19/12. 1935. D. Prior. 27/6. 1934.)

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven, Anlage für elektrochemische Verfahren in sauren Bädern, sowie Akkumulator. Die Anode besteht aus Preßmasse, die ein härtbares Harz, innig gemischt mit einem Leiter, enthält. Beispiel: 100 (Teile) härtbares Phenolformaldehydkondensationsprod., 300 chem. indifferenter Graphit, 3 Stearinsäure u. 3 MgO werden innig gemischt. Eine so hergestellte Elektrode ist chem. widerstandsfähig u. leicht herzustellen. (Oe. P. 144 018 vom 10/11, 1934, ausg. 29/12, 1935. D. Prior. 25/11, 1933.)

ROEDER.

British Thomson Houston Co. Ltd., London, übert, von: Allgemeine Elektricitäts-Ges., Berlin, Herstellung einer Oxydkathode. Auf einen Träger aus W. Mo, Rh oder Ni wird Ba-Wolframat, -Molybdat oder -Rhenat, oder ein komplexes Ba-Ni-Salz, z. B. Ba-Ni-Cyanid, oder ein anderes Ba-Ni-Doppelsalz aufgebracht u. im H<sub>2</sub>-Strom reduziert u. zu hartem Zustand gesintert. Um den Widerstand oder die Plastizität zu vergrößern, kann dem Ausgangsmaterial Kaolin oder Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zugegeben werden. Auch Th- u. Ce-Wolframat kommen als Ausgangsmaterial in Frage. — Der Überzug haftet fest auf dem Kern. (E. P. 439 234 vom 27/2, 1934, ausg. 2/1, 1936.) ROEDER.

Allgemeine Elektrizitäts-Ges., Berlin, Herstellung von indirekt erhitzten Kathoden für elektrische Entladungsröhren mit wendeltreppenformigen Heizkörpern u. einer fest auf dieser sitzenden nicht leitenden Schicht, dad. gek., daß man vor dem Aufbringen der nicht leitenden Schicht auf dem Heizkörper einen Faden aus organ. Stoff, wie Cellulose, Nitrocellulose, Seide o. dgl., in die Windung einfuhrt u. nach dem Aufbringen der nicht leitenden Schicht den Faden durch passende Behandlung, z. B. Glühen oder Lösen, entfernt. — Die Faden können zuvor mit nicht leitenden Stoffen überzogen werden, z. B. mit einer Aufschlämmung von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Kollodiumlsg. Der Durchmesser der Faden soll wesentlich geringer sein als der lichte Durchmesser der Windung. (Dän. P. 50 892 vom 22/3. 1935, ausg. 11/11. 1935. D. Prior. 27/3. 1934.) DREWS.
N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven, Holland, Indirekt erhitzte

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven, Holland, Indirekt erhitzte Kathode für elektrische Entladungsröhren. Die emittierende Schicht ist so auf dem Trägerkorper angebracht, daß zwischen den einzelnen Teilchen der emittierenden Substanz ein Teil der Oberfläche des Trägers frei oder unbedeckt bleibt, wodurch die Wärmestrahlung herabgesetzt wird. Außerdem soll der Abstand zwischen diesen kleinen Teilchen im Vergleich zum Abstand zwischen Kathode u. erstem Gitter so gering sein, daß die Emission, vom Gitter her betrachtet, gleichmäßig bleibt. — Der Abstand zwischen den einzelnen Teilchen liegt in der Größenordnung von etwa 0,05 mm. Der Kathodenkörper besteht ganz oder teilweise aus Cu oder Ag. — Hierzu vgl. E. P. 420 289; C. 1935. I. 3824. (Dan. P. 51 100 vom 27/7. 1934, ausg. 30/12. 1935. D. Prior. 7/9. 1933.)

Allgemeine Elektricitäts-Ges., Berlin (Erfinder: H. Pulfrich), Elektrodenstützkörper in Entladungsröhren. Er besteht ausschließlich aus einem gesinterten Gemisch von hinreichend reinem MgO mit vorzugsweise bis zu 40% hinreichend reinem BeO. (Schwed. P. 84792 vom 16/11. 1934, ausg. 5/11. 1935. D. Prior. 30/11. 1933.) Drews.

Walter Lehmann, Berlin-Grunewald, Deutschland, Prüfung von aus mehreren Teilen zusammengeschweißten Vakuumgefäßen, insbesondere Vakuumentladungsgefäßen auf Dichtheit. Die zu prüfenden Gefäße werden unter Überdruck mit einem Gas, besonders einem chem. akt. Gas, wie NH<sub>3</sub>, gefüllt, das bei Undichtigkeit durch Blasenbldg. oder chem. Rk. an einer auf die Schweißnahte aufgetragenen Lsg., z. B. von Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, die undichte Stelle anzeigt. (Schwz. P. 178 349 vom 28/9. 1934, ausg. 16/9. 1935. D. Prior. 15/11. 1933.)

[russ.] Sammlung von wissenschaftlichen Forschungsarbeiten über die chemischen Stromquellen. Leningrad-Moskau: Onti 1935. (2, 242 S.) 6 Rbl.

## IV. Wasser. Abwasser.

Bruno Ricca und Pasquale Meduri, Analysen des Wassers der Jungariquelle (Calabrien). Bericht über die chem., physikochem. u. bakteriolog. Unters. des W. der Jungariquelle. Nach den in zahlreichen, ausführlichen Tabellen niedergelegten Daten charakterisiert sich das W. als ein hypothermales Mineralwasser. Näheres im Original. (Ann. Chim. applicata 25. 571—86. Okt. 1935. Reggio Calabria.) Grimme.

R. J. Glinn, Die Pflege der neuzeitlichen Dampferzeugungsanlagen. Bei chem. Reinigung u. bei Dest. des Zusatzwassers ist Kontrolle des gesamten W.-Kreislaufes notwendig; für das Auftreten von Rohrschäden ist neben der Art des Brennstoffes, bzw. der Feuerraumtemp. auch Art u. Verteilung des Wandbelages bestimmend. (Engineering 139. 129—31. 1935.)

MANZ.

A. B. Backherms, Dynamit in Entwässerungsleitungen. Hinweis auf die durch

A. B. Backherms, Dynamit in Entwässerungsleitungen. Hinweis auf die durch Ableitung von fl. Treibstoffen in Kanalnetze bedingten Explosionsgefahren. (Amer. City 50. Nr. 11. 46. Nov. 1935. Akron, Ohio, Dept. of Public Health.)

MANZ.

Aino Pekkarinen, Über die Bestimmung des CO<sub>2</sub>-Druckes der natürlichen Wässer. Vf. analysiert CO<sub>2</sub>-Luftmischungen nach der Methode von Kauko (vgl. C. 1935. II. 3801). Er berichtet, daß Verss. unternommen werden zur p<sub>H</sub>-Best. schlecht gepufferter natürlicher Wässer. (Suomen Kemistilehti [Acta chem. fenn.] 8. B. 34—35. 25/10. 1935. Helsinki, Propädeut.-Chem. Inst. d. Univ. [Nach dtsch. Ausz. ref.]) GAEDE.

Rex J. Robinson und Henry E. Wirth, Photometrische Untersuchung der Phosphatbestimmung im Wasser mit Molybdanblau. Für die Unters. von W.- u. Meerwasserproben mit n. geringem Phosphatgeh. sind die Verff. nach ATKINS oder TRUOG-MEYER verwendbar, welche beide gleiche Empfindlichkeit zeigen u. in dest. W. eine 1,15-fach stärkere Färbung als im Meerwasser ergeben; die Verff. Bell-Doisy-Briggs (Hydro-

chinonsulfit) u. FISKE-SUBBAROW (Aminonaphtholsulfosäure) sind nur bei außergewöhnlich hohem Phosphatgeh. anwendbar, sie werden durch Salzfehler nicht beeinflußt. Die photometr. Unters. gestattet hohe Genauigkeit u. wird durch die neben der Blaufarbung auftretende Gelbfarbung nicht gestört. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 7. 147—50. 1935. Seattle, Wash. Univ.)

A. I. Amiantow, Volumetrische Bestimmung von Calcium und Magnesium im Wasser (Mikromethode). (Vgl. C. 1936. I. 2978.) Die Ca-Best. wird wie folgt ausgeführt: In ein 25-cem-Kölbehen werden 25—30 cem des zu untersuchenden W., 3 Tropfen starker HCl eingebracht, mit einem Glasdeckel zugedeckt u. bis zum beginnenden Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen werden je 10 cem der Lsg. in Zentrifugiergläser abgegossen, je 5 cem gesätt. NH<sub>4</sub>Cl-Lsg. u. NH<sub>3</sub> bis zur alkal. Rk. zugesetzt. Nach dem Durchmischen setzt man 7—8 Tropfen einer gesätt. NH<sub>4</sub>-Oxalatlsg. zu u. zentrifugiert 1—2 Min. Das Zentrifugat wird vorsichtig abgegossen, 5 cem dest. W. zugefügt u. erneut zentrifugiert. Das Zentrifugat wird abgegossen, die letzten Tropfen von den Wänden mit Filtrierpapier entfernt u. der Rückstand unter vorsichtigem Erwärmen in 1,5—2 cem gel. Darauf wird mit dest. W. bis zum Rand aufgefüllt u. in einen kon. Kolben eingebracht. Titriert wird mit KMnO<sub>3</sub>. — Die Best. des Mg nach der Zentrifugiermethode beruht auf der Bldg. von MgNH<sub>4</sub>AsO<sub>4</sub> bei Zusatz von (NH<sub>1</sub>)<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub> u. jodometr. Best. nach Zusatz von KJ. Die Genauigkeit der Methode steht der gravinetr. nicht nach. Besonders empfohlen wird die Methode für W.-Unters. von Dampfkesseln. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 7. 632—35. 1934. Stalino.)

W. J. Wiley, Bestimming von Spuren Schwefelwasserstoff in der Luft von Entwässerungsleitungen. Beschreibung einer zum Hinablassen in Einsteigschächte geeigneten Apparatur zur schnellen Ermittlung von H<sub>2</sub>S-Mengen von 0,1—30 mg/l mit etwa 10% Genauigkeit. Man absorbiert aus einer mittels graduierter Saugflasche von 4 l Inhalt gemessenen Luftmenge in einem vorgeschalteten Absorptionsröhrchen von 13·150 mm den H<sub>2</sub>S in 10 ccm 5% ig. KOH, setzt 5 Tropfen K-Plumbat zu u. vergleicht die Färbung sofort mit haltbaren Lsgg. aus Ponceau 3R, Chlorozol gelb u. Baumwollblau (30 Tropfen 0,1% ig. Chlorozol-Lsg. + 5 Tropfen 0,1% Ponceau 3R + 8 Tropfen 0,1% Baumwollblau auf 100 ccm verd. = 14·10-6 g H<sub>2</sub>S in KOH mit 5 Tropfen K-Plumbat). (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 7. 202—03. 1935. Brisbane, Australia, Government Chem. Lab.)

Karl Kaisser, München, Elektrolytische Abscheidung von Substanzen aus Flüssigkeiten, insbesondere aus Wasser, mittels vom im Fl. Behälter vor den Elektroden angebrachten, aus undurchdringlichem Material bestehenden u. schleusenartig wirkenden Hindernissen, dad. gek., daß diese Hindernisse aus elast., hinsichtlich ihrer Form oder Stellung veränderlichen Organen, z.B. neben- oder hintereinander angeordneten Kautschukschläuchen, bestehen. — Hierzu vgl. F. P. 736719; C. 1933. I. 1183. (Dän. P. 50 949 vom 24/3. 1933, ausg. 25/11. 1935. Belg. Prior. 26/3. 1932.) Drews.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Entphenolierung von Wässern. Die Wässer werden in einer Fraktionierkolonne, gegebenenfalls unter Mithilfe von  $CO_2$ , dest. Z. B. dest. man in der Kolonne stündlich 400 kg Abwasser mit einem Phenolgeh. von 0,60/0. Durch Abdest. am oberen Teil der Kolonne u. Verdichtung der Dämpfe erhält man stündlich 60 kg mit einem Phenolgeh. von 3,850/0. Aus diesem Abwasser scheidet sich ein Teil des Phenols unmittelbar ab u. wird abgetrennt. Der Rest wird mit Lösungsmm. extrahiert. Das den unteren Teil der Kolonne in einer Menge von 340 kg stündlich verlassende Abwasser enthält nur noch 0,030/0 Phenol. Wenn das ursprüngliche Abwasser NH<sub>3</sub>-haltig ist, wird es vor der Dest. mit  $CO_2$  beladen. (E. P. 438 124 vom 7/5. 1934, ausg. 12/12. 1935.)

## V. Anorganische Industrie.

S. L. Jusko, Gewinnung von Schwefel aus kohlehaltigem Kies. In einer halbtechn. Anlage wird im oberen Teil eines Schachtofens ein Teil des Disulfidschwefels als elementarer S ausgetrieben, während an der Sohle das zurückbleibende Schwefeleisen mit Luft unter Zugabe von Inertgasen (Gas aus dem Prozeß oder Rauchgas) zur Regelung der Temp. abgeröstet wird. In der mittleren Ofenzone reagiert das SO<sub>2</sub> mit C unter Bldg. von S u. CO<sub>2</sub>. Durch Einw. von CO<sub>2</sub> u. H<sub>2</sub>O auf bereits gebildeten S entstehen H<sub>2</sub>S, COS u. CS<sub>2</sub>, die mit den Inertgasen u. nicht reduziertem SO<sub>2</sub> entweichen. Die Temp.

der Red.-Zone beträgt 700—900°. Von 800° an aufwarts wird das SO, vollkommen reduziert. Wegen der unvollständigen Verbrennung des Kieses in dem Vers.-Ofen erreichte die S-Ausbeute nur 55—62°/<sub>0</sub> der im Kies eingeführten S-Menge; 18—21°/<sub>0</sub> des S blieben im Abbrand, 16—27°/<sub>0</sub> entwichen in den Abgasen. Von der verbrannten S-Menge wurden 65—79°/<sub>0</sub> als S erhalten. Die Tagesleistung betrug bis 610 kg S/1 cbm Ofenraum. (J. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoi Promyschlennosti] 12. 1146—52. Nov. 1935.)

G. F. Frolow und F. A. Kusjak, Auswaschung von Gay-Lussacturmen in Schwefelsäureturmsystemen. Verstopfte Turme eines H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Turmsystems werden ohne Betriebsunterbrechung mit W. ausgewaschen. (J. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoi Promyschlennosti] 12. 921—23. 1935.)

BAYER.

A. Julia Saurí, Die Salzsaurefabrikation aus Chlor. II. (I. vgl. C. 1936. I. 1077.) Verff. auf Grund der Rk. zwischen Cl<sub>2</sub> u. Wasserdampf mit u. ohne Verwendung von Kohle. Verff. nach der Rk. Cl<sub>2</sub> + SO<sub>2</sub> + 2H<sub>2</sub>O = H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 2HCl. (Quim. e Ind. 12. 207—11. Sept. 1935.) R. K. MULLER.

C. Candea und I. G. Murguleseu, Einwirkung von Methan auf Natriumchlorid. Der Umsatz von NaCl mit CH<sub>4</sub> unter HCl-Bldg. erfolgt nur mit intermediär durch CH<sub>4</sub>-Spaltung entstandenem H<sub>2</sub>. Daher wurde zunächst der Umsatz von NaCl direkt mit H<sub>2</sub> untersucht, doch ist diese Rk.: NaCl + H<sub>2</sub> = NaH + HCl mit -62,04 cal stark endotherm. Günstiger werden die Verhältnisse, wenn diese endotherme Rk. mit exothermen Rkk. gekoppelt wird. Es wurde daher ein Gemisch von NaCl, SiO<sub>2</sub> u. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit H<sub>2</sub> zwischen S0O $-1000^{\circ}$  umgesetzt. Hierbei verläuft die Rk. im wesentlichen nach: 2 NaCl + 3 SiO<sub>2</sub> + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + H<sub>2</sub> = Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> + 2 FeSiO<sub>3</sub> + 2 HCl -45,8 cal. Bei 900 $-1000^{\circ}$  konnten so sowohl mit 25°/o NaCl, 40°/o SiO<sub>2</sub> u. 35°/o Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wie mit 25°/o NaCl, 20°/o SiO<sub>2</sub> u. 55°/o Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> etwa 60°/o HCl-Ausbeute erzielt werden. In Nebenrkk, werden etwas Fe u. SiCl<sub>4</sub> gebildet. Wird der Wasserstoff durch CH<sub>4</sub> ersetzt, so verläuft die Rk. etwa nach

4 NaCl  $+ 8 \, \mathrm{SiO}_2 + 3 \, \mathrm{Fe_2O_3} + \mathrm{CH_4} = 2 \, \mathrm{Na_2SiO_3} + 6 \, \mathrm{FeSiO_3} + \mathrm{CO} + 4 \, \mathrm{HCl}$  Die HCl-Ausbeute war jedoch niedriger (etwa  $40-47^0/_0$ ), da die bei der CH<sub>4</sub>-Spaltung entstehenden ungesätt. KW-stoffe zu nicht ionisierten Halogenverbb. führen, was durch besondere Verss. mit vorgeschaltetem Zersetzungskatalysator (Fe) erhärtet wurde, die nur etwa  $20-28^0/_0$  HCl-Ausbeute ergaben. Weiterhin wurde bei den CH<sub>4</sub>-Verss. eine teilweise Verflüchtigung des Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als FeCl<sub>3</sub> beobachtet. (Quatorz. Congr. Chim. ind. Paris 1934. Commun. 1. 8 Seiten. 1935. Laboratoire de Chimie de l'École Polytechnique de Timisoara [Rumānien].)

- S. Latschinow und W. Telegin, Untersuchung von Eisenkatalysatoren zur Ammoniaksynthese. Große K<sub>2</sub>O-Mengen als Aktivator zu Fe-Oxydkatalysatoren für die NH<sub>3</sub>-Synthese wirken negativ auf die Ausbeuten. Durch Zusatz von SiO<sub>2</sub> oder Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> verbessert sich die Aktivität des Eisenkatalysators. Die Wrkg. des K<sub>2</sub>O wird auf die durch den Zusatz bewirkte Alkalität des Katalysators zurückgeführt. MgO allein oder in Ggw. von SiO<sub>2</sub> zeigt eine positive Wrkg. auf die Aktivität des Eisenkatalysators. Die Aktivierung wird dabei auf die Spinell-Bldg (MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) zurückgeführt. Während der NH<sub>3</sub>-Synthese wird der Katalysator vor dem Zusammenbacken geschützt. Der untersuchte Katalysator der Firma Nitrogen erwies sich gegenüber hoben Tempp. als unbeständig, während der Fauser-Katalysator Überhitzungen aushielt. Es zeigte sich weiter, daß die Oberfläche der Fe-Katalysatoren nicht einheitlich ist: es bestehen akt. Stellen, die das NH<sub>3</sub> bei tieferen Tempp. synthetisieren u. die sehr empfindlich gegenüber Giften sind. während andere Teile NH<sub>3</sub> bei höheren Tempp. synthetisieren u. auch widerstandsfähiger gegenüber Giften sind. (J. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoi Promyschlennosti] 1934. Nr. 5. 30—32.) KLEVER.
- L. Andrieux, Die elektrolytische Gewinnung von Bor und seinen Legierungen. Bor wird am besten durch Elektrolyse eines geschmolzenen Gemenges von Magnesiumborat u. Magnesiumfluorid gewonnen. Ein Trog aus Kohle dient als Anode, Metall- oder Kohlenstäbehen dienen als Kathode. Die Arbeitstemp. ist 1100°. Während der Elektrolyse bildet sich ein schwerer schmelzbares, bas. Mg-Borat, das das gebildete B einhült u. vor Oxydation schutzt. Man entfernt diesen erstarrten Klumpen, zerkleinert ihn, u. erhält nach einer Behandlung mit verd. HCl etwa 85°/oig. B (die Hauptverunreinigung ist Mg). Gegenüber der rein chem. Gewinnung hat dieses Verf. verschiedene Vorteile. Bei der Elektrolyse der Borate u. Halogenide von Ca, Ba, Sr, Ce u. Mn erhält man die entsprechenden Boride. Zahlreiche andere B-Legierungen können dadurch erhalten

werden, daß man Kathoden aus den betreffenden Metallen verwendet, z. B. Ni, Fe, ebenso ternäre Legierungen. (Rev. Métallurgie 32. 487—93. Okt. 1935.) KUTZELNIGG.

L. Andrieux, Die elektrolytische Gewinnung und die Eigenschaften des Calciumborids. (Vgl. vorst. Ref.) Das Calciumborid, CaB<sub>6</sub>, kann durch Elektrolyse einer aus Ca-Triborat u. CaCl<sub>2</sub> bestehenden Schmelze in reiner Form erhalten werden. Es ist ein starkes Desoxydationsmittel u. kann in den meisten Fällen das Bor ersetzen. (Quatorz. Congr. Chim. ind. Paris 1934. Commun. 1. 5 Seiten. 1935. Grenoble, Faculté des Sciences. Inst. d'Electrochimie et d'Electrométallurgie.) Kutzelnigg.

I. Degoshski, Die Anwendung von horizontalen Drehöfen in der Sodaproduktion. Techn.-wirtschaftliche Berechnungen aus Verss. mit Drehöfen unter Anwendung von Kreide zur Gewinnung von CO<sub>2</sub> für die Sodagewinnung. (J. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoi Promyschlennosti] 1934. Nr. 5. 37—40.) KLEVER.

chimitscheskoi Promyschlennosti] 1934. Nr. 5. 37—40.)

KLEVER.

Sidney P. Armsby, Fur den Verwendungszweck geeignetes chemisches Kalkhydrat.

Es wird an Beispielen gezeigt, daß ein klarer Zusammenhang zwischen verschiedenen physikal. u. chem. Eigg., besonders zwischen Rk. Fahigkeit u. Geh. an nutzbarem Ca(OH)<sub>2</sub>, bei techn. Kalkhydrat nicht ohne weiteres erkennbar ist. Aus diesen Tatsachen wird die Forderung abgeleitet, daß die Kalkindusrie der wissenschaftlichen Erforschung der Eigg. des Ca(OH)<sub>2</sub> u. ihrer Beeinflussung durch die Herst. Bedingungen besondere Aufmerksamkeit widmen müsse, um die Eigg. den verschiedenerlei Erfordernissen verschiedener Industriezweige anpassen zu können. (Chem. metallurg. Engng. 42. 90—93. 1935. St. Genevieve, Mo.)

M. Je. Posin, Über die Qualität des Kalkes für die Gewinnung von Chlorkalk. Der Einfluß der Brenntemp. von 2 natürlichen Kalksteinen u. chem. reinem CaCO<sub>3</sub> auf den CaO-Geh., die Hydratationsgeschwindigkeit des gebrannten Kalkes, den Verteilungsgrad des gelöschten Kalkes u. den Geh. des daraus hergestellten Chlorkalkes wird untersucht. Die optimale Brenntemp. ist 900—1100°. Ferner wird der Einfluß der zum Löschen des Ätzkalkes verwendeten W.-Menge (Unterschuß u. Überschuß) auf den Geh. des Chlorkalkes geprüft. Lagern des gelöschten Kalkes erhöht seine Dispersität. (J. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoi Promyschlennosti] 12. 926—32. 1935. Staatl. Inst. f. angew. Chemie.)

M. Je. Posin, Zum Problem des hochwertigen Chlorkalkes. Wird Ca(OH), in CCl<sub>4</sub> suspendiert u. mit Cl<sub>2</sub> behandelt, so entsteht Chlorkalk, welcher nach dem Trocknen meistens 41,8%, akt. Cl enthält, nur eine Probe wurde mit 49%, akt. Cl erhalten. Verss. der Herst. von Chlorkalk durch Neutralisation der unterchlorigen Säure, welche einmal durch Einleiten von Cl<sub>2</sub> in H<sub>2</sub>O in Ggw. von HgO bei 0%, das andere Mal durch Chlorieren der CaCO<sub>3</sub>-Suspension bei 0—5% dargestellt wurde, mit CaO ergaben im ersten Fall (5—6%, ig. HOCl-Lsg.) einen Chlorkalk mit 45%, akt. Cl, im zweiten Fall (2—3%, ig. HOCl) einen Chlorkalk mit 51,5% akt. Cl. (J. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoi Promyschlennosti] 12. 810. 1935.)

E. I. du Pont de Nemours & Co., Inc., Wilmington, Del., übert. von: Carl William Tucker und Frank Dorrill, Niagara Falls, Destillation von Wasserstoffsuperoxyd. Persulfatlsgg. werden zunächst bei Unterdruck (120—200 mm Hg) bei Tempp. unterhalb 120° erhitzt, um W. u. einen Teil des abgespaltenen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> abzutreiben. Dem Dest.-Rückstand wird dann W. oder W.-Dampf zugegeben u. die Dest. wiederholt. Die W.-Zugabe wird so geregelt, daß ein Kondensat von nicht mehr als 6 Gewichts-% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> erhalten wird. (A. P. 2028 481 vom 29/7. 1933, ausg. 21/1. 1936.) HOLZAMER.

Dewey and Almy Chemical Co., North Cambridge, Mass., übert. von: George R. Tucker, North Andover, Mass., V. St. A., Schwefeldispersionen. Wss. S-Dispersionen wird ein Kondensationsprod. einer Naphthalinsulfosäure mit HCHO zugesetzt, u. zwar etwa 2—5% des S-Gewichts. Das Kondensationsprod. wird hergestellt z. B. durch Zugabe von 100 (Teilen) gereinigtem C<sub>10</sub>H<sub>8</sub> zu 100 auf 160% erhitzte konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (D. 1,84) unter mehrstd. Rühren. Nach Kühlen auf 100% werden 44 W. zugesetzt u. auf 80% gekühlt. Bei dieser Temp. erfolgt der Zusatz von 12 40% jg. wss. HCHO-Lsg. unter Rühren. Diese Menge wird nach Ablauf jeder Stde. noch 3-mal zugegeben. Dann wird die M. allmählich über 95 auf 100% erhitzt u. hierauf 18 Stdn. unter ständigem Rühren gehalten. Das Gemisch wird dann gekühlt, mit NaOH neutralisiert u. gewünschtenfalls getrocknet. (A. P. 2028 482 vom 3/7. 1933, ausg. 21/1. 1936.) HOLZAM.

wünschtenfalls getrocknet. (A. P. 2028 482 vom 3/7. 1933, ausg. 21/1. 1936.) HOLZAM.

General Chemical Co., übert. von: Paul W. Bachman, New York, N. Y., V. St. A., Entarsenieren von Schwefelsäure. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wird in feiner Verteilung mit F<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, HF oder HCl bei über dem Kp. des entsprechenden Halogenides des As liegenden

Tempp. behandelt. Die die Halogenide des As enthaltenden Gase werden unter den Kp. abgekühlt u. mittels z. B. Silicagel von dem betreffenden Halogenid befreit. Für das Verf. eignet sich vorzugsweise H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> über 66° Bé. (A. P. 2019038 vom 23/9. 1930, ausg. 29/10. 1935.)

BRÄUNINGER.

Bolidens Gruvaktiebolag, Stockholm, Schweden, Reinigen von Selen. Das Se wird mit geschmolzenem Alkalihydrat behandelt, die Schmelze in W. gel. u. die Lsg. mit einem Oxydationsmittel behandelt. Beispiel: 60 kg NaOH werden in einem Fe-Behälter mit 6 kg Holzkohle auf 400° erhitzt. Dieser Schmelze werden allmählich 40 kg verunreinigtes Se unter Rühren zugegeben. Unter W.-Dampfentw. wird das Se innerhalb von 3 Stdn. gel. Die Schmelzmasse wird dann in 400 l W. gel. u. die Lsg. filtriert. In die Lsg. wird hierauf Luft in feiner Verteilung während 10 Stdn. eingeleitet. Das ausgefallene graue Se wird abgetrennt u. die Lsg. eingedampft. Das Se wird noch mit W. u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gewaschen. (E. P. 440 004 vom 5/2. 1935, ausg. 16/1. 1936. Schwed. Prior. 6/6. 1934.)

Oliver C. Martin, Westfield, N. J.. V. St. A., und Charles W. Clark, Montreal, Canada, Selen- und Tellurgewinnung. C-Raffinations- oder Anodenschlämme, die Edelmetalle, Cu- u. Ag-Selenide enthalten, werden unter Zugabe von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> geröstet. Unter Bldg. der entsprechenden Sulfate wird Se oder SeO<sub>2</sub> abgetrieben u. kondensiert. Der Röstrückstand wird mit W. ausgelaugt, hieraus Ag ausgefällt u. aus dem Auslaugerückstand Te durch Lösen u. Ausfallen abgetrennt. Das Te kann dann in HCl gel. u. mit SO<sub>2</sub> in reiner Form abgeschieden werden. (Can. P. 348 375 vom 28/2. 1934, ausg. 26/2. 1935.)

Emilien Viel, Frankreich, Jodgewinnung. J<sub>2</sub> enthaltende Mineralien, organ. J<sub>2</sub>-haltige Stoffe, insbesondere Algen, werden in kleinen Stücken in durch porose Glocken in mehrere Raume unterteilten Elektrolyseuren mit angesauertem W. (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>) elektrolysiert. Das freigesetzte J<sub>2</sub> setzt sich entweder in der aus Kohle bestehenden Anode oder an dieser in Krystallform ab. Es kann auch gleichzeitig an Basen als Jodid gebunden werden. Man kann W.-Dampf gegebenenfalls in überhitzter Form hindurchleiten. (F. P. 790 396 vom 21/8. 1934, ausg. 20/11. 1935.) HOLZAM.

Deutsche Solvay-Werke Akt. Ges., Bernburg, Anhalt, Kontinuierliche Kaltzersetzung von künstlichem Carnallit in ununterbrochenem Kreislauf im Gegenstrom mittels MgCl<sub>2</sub>-haltiger Lauge auf KCl u. hochkonz. MgCl<sub>2</sub>-haltiger Mutterlauge, gek. durch die Aufarbeitung der durch die prakt. vollständige Zers. des künstlichen KCl-MgCl<sub>2</sub>·6 H<sub>2</sub>O entstandenen Suspension in folgenden Stufen: 1. Eindickung (e) unter Gewinnung der Schlußlauge (g) u. einer das KCl enthaltenden Suspension (f), 2. Verdünnung (g) der Suspension (f) mit einer im Betrieb anfallenden Decklauge (v) u. gegebenenfalls unter Zusatz einer sonstigen im Betrieb anfallenden MgCl<sub>2</sub>-haltigen Lauge, derart, daß nach dem Ausrühren die MgCl<sub>2</sub>-Lauge ca. 150 g MgCl<sub>2</sub> im Liter enthält, 3. Eindickung (k) der Suspension (i) unter Gewinnung einer Überlauflauge (c), die als Ausrührlauge für die Zers. des künstlichen KCl-MgCl<sub>2</sub>·6 H<sub>2</sub>O dient, sowie einer eingedickten Suspension (m), 4. Abtrennung des KCl z. B. auf Planfiltern (n), wobei das Filtrat u. die Decklauge (v) in die Verdünnungsstufe (g) zurückgeführt werden. (D. R. P. 624 424 Kl. 121 vom 10/12. 1931, ausg. 20/1. 1936.)

Rita Vinay, übert. von: Arthur Lambert, New York, N. Y., V. St. A., Aufarbeitung von kalihaltigen Mineralien. Z. B. Glaukonit wird mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> von 10° Be behandelt. Die nach Abtrennung des aus SiO<sub>2</sub> bestehenden Nd. erhaltene Lsg. enthält FeSO<sub>4</sub>, Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, MgSO<sub>4</sub>, CaSO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Bei der Neutralisation mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> fällt ein Nd. aus Fe(OH)<sub>3</sub>, Al(OH)<sub>3</sub>, MgCO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub>, nach dessen Abtrennung die Mutterlauge im wesentlichen K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> enthält. Nd. u. Mutterlauge werden je für sich weiterverarbeitet. (A. P. 2 020 322 vom 10/8. 1928, ausg. 12/11. 1935.) Bräuninger.

Imperial Chemical Industries Ltd., London, Ivor Laurance Clifford und Albert Eric Cashmore, Northwich, England, Kaliumsulfat aus Kaliumchlorid und Natriumsulfat. Bei dem Verf. nach F. P. 764 368 (C. 1934. II. 1827) wird die 2. Stufe, in der durch Zusatz von Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> zu der Mutterlauge aus der 1. Stufe Glaserit gefällt wird, in mehrere Stufen auseinander gezogen. Auf diese Weise kann ein Glaserit erhalten werden, der 3—4 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf 1 Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> enthält. Wird solcher Glaserit in die 1. Stufe eingeführt, so erhält man, ohne daß für die Rk. mit KCl erhöhte Temp. u. darauffolgende Abkühlung notig ist, reines K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. (E. P. 439 287 vom 24/5. 1934, ausg. 2/1. 1936. F. P. 790 363 vom 22/5. 1935, ausg. 20/11. 1935. Span. Prior. 22/5. 1934.)

Standard Oil Co., übert. von: Robert E. Burk und Everett C. Hughes, Cleveland, O., V. St. A., Reinigen von Ätznatronlaugen. Die für die Waschung von fl. KWstoffen zur Befreiung von Mercaptanen benutzten NaOH-Lsgg. werden von den aufgenommenen S-Verbb. befreit durch Behandlung mit Lsgg. von S in Fll., die mit NaOH-Lsg. nicht mischbar sind, z. B. Lg. (A. P. 2020 932 vom 20/2. 1933, ausg. 12/11. 1935.)

Hooker Electrochemical Co., New York, übert. von: Albert H. Hooker, Lewiston, N. Y., Enteisenen von Ätznatronlaugen. Auf ca. 50°/0 NaOH eingeengte NaOH-Lsgg. werden mehrere Tage mit Luft in innige Berührung gebracht. Hierbei werden Leverbb. in wl. Ndd. übergeführt. die abgetrennt werden können. Einw. von O2 ist schwächer. Durch Ggw. von Na2CO3 u. Na2SO4 wird der Vorgang beschleunigt. (A. P. 2023 271 vom 18/9. 1933, ausg. 3/12. 1935.)

Solvay Process Co., übert. von: Arnold Hanchett, Syracuse, N. Y., V. St. A., Wasserfreies Natriumhydroxyd. Auf 50—75% NaOH konz. Lsgg. werden mit geschm. NaOH unterschichtet, das auf einer Temp. über 350% gehalten wird. (A. P. 2022037 vom 17/5. 1933, ausg. 26/11. 1935.)

Mathieson Alkali Works, Inc., New York, übert. von: George Lewis Cunningham, Niagara Falls, N. Y., V. St. A., Natriumcarbonatdekahydrat. NaHCO3 wird mit ammoniakal. NaCl-Lsg. ausgerührt u. der Bodenkörper aus Na2CO3·10 H2O abgetrennt. Die Mutterlauge ergibt bei Einw. von CO2 wiederum NaHCO3 u. eine Lsg., aus der NH3 u. CO2 zurückgewonnen werden. (A. P. 2024679 vom 26/7. 1932, ausg. 17/12. 1935.)

Markus Larsson, Berlin, Deutschland, Natriumsulfat und Calciumcarbonat aus Natriumcarbonat und Calciumsulfat. Die Rk. erfolgt in einer 30°/0; Lsg. von Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> unter Aufrechterhaltung eines Überschusses an Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> von 1—4°/0. (A. P. 2025 756 vom 7/6. 1933, ausg. 31/12. 1935.)

Hooker Electrochemical Co., übert. von: Jasper M. Rowland, Niagara Falls, und Sidney G. Osborne, New York, N. Y., V. St. A., Reaktionen zwischen Chlor und metallischen Feststoffen. Mehr oder weniger fein verteilte metall. oder Metall enthaltende feste Stoffe werden mit einem Cl<sub>2</sub>-Strom derart in eine Rk.-Kammer eingeführt, daß die Rk. im Schwebezustand der Feststoffe stattfindet. Die Durchmesser der kond Vorr. sind entsprechend bemessen. Die bei der Rk. entstehenden Metallehloride, z. B. AlCl<sub>3</sub>, werden abgezogen u. in einer anschließenden Vorr. kondensiert. (A. P. 2020 431 vom 1/2. 1933, ausg. 12/11. 1935.)

Isco Chemical Co. Inc., Niagara Falls, übert. von: Edward Thorndike Ladd, Lewiston Heights, N. Y., V. St. A., Gewinnung von Ferrichlorid. Man läßt auf metall. FcCl<sub>2</sub> u. W. derart einwirken, daß auf 1 Mol. FcCl<sub>3</sub> 4.9 Mol. W. vorhanden sind. Zweckmäßig läßt man das W. von oben u. Cl<sub>2</sub> von unten in die Rk.-Kammer eintreten. (A. P. 2021 791 vom 14/5, 1932, augg. 19/11, 1935.)

2021 791 vom 14/5. 1932, ausg. 19/11. 1935.)

Ronald I. Baird, Milwaukee, Wis., V. St. A., Gewinnung von Mcrcurosulfat. Man läßt auf Hg eine Lsg. einwirken, die 2% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. 10% NaNO<sub>3</sub> enthält, indem man durch die Lsg. einen elektr. Strom berechneter Dichte fließen läßt u. als Anode Hg benutzt. Als Zwischenprod. soll HgNO<sub>3</sub> entstehen, während sich Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> krystallin. abscheidet. Dieses soll als Katalysator verwendet werden. (A. P. 2027 364 vom 4/2. 1932, ausg. 14/1. 1936.)

#### VI. Silicatchemie. Baustoffe.

Hirosi Hukusima, Vorläufiger Bericht über Sprünge auf glasierten Oberflächen keramischer Produkte. Unters. über die Ursachen u. die Form der auf glasierten Oberflächen keram. Prodd. sich bildenden Sprünge. (Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. 27. 235—43. 1935. [Orig.: engl.])

GOTTFRIED.

Fried-Bigot, Engoben in der keramischen Industrie. Zus. u. Aufbringung von Engoben. (Rev. Materiaux Construct. Trav. publ. 1935. 165 B—168 B. Nov.) PLATZM. W. Weyl, Über die Konstitution von Gläsern auf Grund optischer Untersuchungen.

W. Wey, Ober die Konstitution von Glasern auf Grund optischer Untersuchungen. Ein Beitrag zur Kenntnis des "Transformationspunktes" und der "Borsaureanomalie". Es wurden zunächst die Veränderungen der Absorptionsspektren von Neodym- u. Praseodymgläsern mit steigender Temp. untersucht. Aus den kontinuierlich auftretenden Anderungen wird geschlossen, daß kein Transformationspunkt in Erscheinung tritt. Vf. bezeichnet diese krit. Temp. in Anlehnung an F. Simon als Einfriertemp. Eine Deutung des Spektrums gelang noch nicht. Aus den Spektren von Co- u. Ni-

Gläsern kann geschlossen werden, daß in beiden Gläsern zwei Arten von Ni- bzw. Co-Komplexen auftreten. Als dritte Art von Gläsern werden die Borosilicatgläser besprochen. Aus den Ausdehnungskurven ist ersichtlich, daß im Erweichungsintervall ein stärkerer Anstieg stattfindet. Bei abgeschreckten Gläsern tritt bei 350° eine Längenabnahme ein, die auf eine konstitutive Veränderung hindeutet. Die Viscosität eines Gläses mit 15°/<sub>0</sub> B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zeigt bei niederen Tempp. ein scharfes Maximum, das sich bei höheren Tempp. abflacht. Zur Unters. dieses Vorganges wurden auch hier Gläser mit Ni- bzw. Co-Zusatz untersucht. Der beobachtete Farbumschlag zeigt hier ebenfalls verschiedene Komplexe an. Zum Schluß wird kurz auf die sogenannten feuerfesten Gläser eingegangen. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 41. 472—76. 1935. Berlin-Dahlem.)

E. Berger, Bemerkungen zu den Arbeiten von W. Weyl über die Konstitution von Gläsern. Der Vf. wendet sich gegen die Auffassung von Weyl (vorst. Ref.), der den Transformationspunkt als Einfriertemp. auffaßt. Einige der Weylschen Spektren von seltenen Erdgläsern wurden durchgemessen, um die Veränderung der Extinktion E nachzuprüfen. Graph. dargestellt bewegen sich die Extinktionswerte auf zwei Geraden mit einem Knick. Daß es sich hierbei um zwei sich im Transformationspunkt schneidende Geraden handelt, konnte aus Kurven für ein Cu-Glas abgeleitet werden, dessen Absorption für vier verschiedene Tempp. von Weyl gebracht u. von dem Vf. für verschiedene Wellenlängen ausgearbeitet wurde. Ebenso ändert sich der Temp.-Koeff. der Extinktion auf Grund der Weylschen Messungen im Transformationspunkt diskontinuierlich. Als Grund könnte man annehmen, daß mit steigender Temp. die Störwrkg. des molelektr. Feldes in der Umgebung eines Kations zunimmt u. daß oberhalb des Transformationspunktes die Störwrkg. mit einem größeren Temp.-Koeff. anwächst. (Glasteelm. Ber. 13. 430—31. Dez. 1935. Jena, Glaswerk Schott u. Gen.)

C. A. Faick, J. C. Young, D. Hubbard und A. N. Finn, Brechungsindex, Dichte und Wärmeausdehnung von einigen Na<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-Gläsern in Abhängigkeit von ihrer Zusammensetzung. (Glass Ind. 16. 81—83. 1935. — C. 1935. II. 902.) Schusterius.

Andre Thuret, Das Abschrecken des Glases und seine Eigenschaften. Vf. berichtet über einige alte französ. Arbeiten, die abgeschrecktes Glas zum Gegenstand hatten, u. erörtert die Entstehung der Spannungen durch den Temp.-Sturz. Anschließend werden die Eigg. eines solchen Glases kurz genannt. (Ceramique, Verrerie, Emaillerie 2. 387—90. Paris, Conservatoire National des Arts et Métiers.)

—, Über das Versilbern des Flachglases. Angabe von Rezepten, Besprechung der Fehlerquellen. (Diamant. 57. 245—47. 1935.) Röll.

J. H. Latchford, Bedrucken in der Töpferei: das Gravieren. (Trans. ceram. Soc. 34. 417—20. Okt. 1935.)

GOTTFRIED.

B. J. Bell, Papier zum Bedrucken von Töpfereiwaren. (Trans. ceram. Soc. 34. 421—24. Okt. 1935.)

GOTTFRIED.

Albert Vasel, Laugenbeständiges Steinzeug. Es wurde ein Prüfverf. für die Bestder Laugenbeständigkeit ausgearbeitet. Als günstigste Feldspatmenge wurde 20 bis  $25^{\circ}/_{0}$  festgestellt. Weiterhin wurde gefunden, daß Zusätze von Bariumcarbonat neben Steatit u. Korund ebenfalls die Laugenbeständigkeit erhöhen, wobei allerdings Steatit die Standfestigkeit im Feuer vermindert. Größere Porosität hatte auf die chem. Widerstandsfähigkeit keinen wesentlichen Einfluß. (Keram. Rdsch. Kunstkeramik, Feinkeramik, Glas, Email 43. 433—35. 1935. Konnern, Saale.)

Donald Hagar. Einfluß von tremolithischem Talkum in Steinzeugmassen. Wandkachelmassen von geringer Ausdehnung bei Feuchtigkeitseinw. u. geringer Neigung zur Springbldg, können durch Verwendung tremolith. Talkums in Verb. mit anderen Materialien hergestellt werden. Solche Massen schwinden geringer u. besitzen größere Querfestigkeit als die üblichen Massen aus Ton-Flintstein-Feldspat. Ton, Pyrophyllit u. Flintstein sind die bestgeeigneten Materialien in Verb. mit Talkum, doch kann in gewissen Fällen auch ein begrenzter Feldspatzusatz vorteilhaft sein. Massen von geringster Ausdehnung bei Feuchtigkeitseinw. können bei Segerkegel 10 erhalten werden, wenn mittlere Mengen ( $20-40^{\circ}/_{0}$ ) oder große Mengen ( $>60^{\circ}/_{0}$ ) an Talkum verwendet werden. Massen mit geringer Sprungneigung, geringer Schwindung u. ausreichender Festigkeit werden bei Segerkegel 1 u. 6 erhalten. Im allgemeinen sind Massen mit hohem Talkumgeh. ( $>50^{\circ}/_{0}$ ) besser als solche, die mittlere Mengen ( $20-40^{\circ}/_{0}$ ) enthalten, obwohl die letzteren ebenfalls geringe Sprungneigung besitzen

u. keine Herst.-Schwierigkeiten bereiten. (J. Amer. ceram. Soc. 19. 14—23. Jan. 1936. Zanesville, Ohio, Res. Lab. W. H. Loomis Tale. Corp.)

PLATZMANN.

C. E. Moore, Neuere Entwicklungen in feuerfesten Materialien. Bericht über die Gütesteigerung existierender feuerfester Stoffe u. über die Entw. neuer. Es werden u. a. behandelt: hochtonerdehaltige Materialien, der Einfluß von Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sillimanitsteine, Bauxit u. geschmolzene, Tonerde, Isolierstoffe, feuerfeste Zemente, Magnesitsteine, Chromit- u. Carborundumsteine, Zirkonerde. (Metal Ind., London 48. 8—13. 3/1. 1936.)

T. Iwanowskaja, Rationelle Schmiermittel beim Formen und Vorpressen von feuerfesten Materialien. Als Ersatz für die üblicherweise verwendeten Lsgg. von Stearin in Kerosin haben sich Gemische von Kerosin mit 5—20°/<sub>0</sub> Acidol bewährt. Bei Anwendung höherer Acidolkonzz. kann ein Teil des Kerosins durch Masut ersetzt werden (20°/<sub>0</sub> Acidol, 20°/<sub>0</sub> Masut, 60°/<sub>0</sub> Kerosin), ohne daß eine Verschlechterung des Ergebnisses eintritt. Fl. Naphthensauren sind mit Kerosin, Masut u. allgemein Erdölprodd. auch in der Kälte leicht mischbar; ungenügende Mischbarkeit läßt auf Ggw. von Naphthenseisen schließen. (Feuerfeste Mater. [russ.: Ogneupory] 3. 353—58. 1935. Charkow.)

C. W. Parmelee, Novaculit, ein neuer feuerfester Baustoff. Ein Quarzvork. im Staate Illinois kryptokrystalliner Natur u. sedimentären Ursprungs wird beschrieben. Die Cristobalit- u. Tridymitbldg. erfolgt rasch. Die Geschwindigkeit der Umwandlung wird gemessen. Geeignete Korngrößen für Novaculitsteine werden angegeben. (Brick Clay Rec. 86. 205—10. 1935. Urbana, Ill., Univ., Departm. of Ceramic Engin.) Schius. S. M. Phelps, Eigenschaften von feuerfesten Baustoffen mit Ausnahme der Tone.

Kurze Zusammenstellung. (Refractories J. 11. 394—95. 1935. Pittsburgh, Pa., U. S. A., Mellon Inst. of Industrial Research.)

SCHUSTERIUS.

Eduard Senfter, Feuerfeste Isolierbausteine als Baustoffe neuzeitlicher Glühöfen. Die Unters. erstreckte sich auf den Wärmebedarf satzweise arbeitender Glühöfen. Es werden neue Öfen beschrieben, die innen mit Leichtbausteinen statt der üblichen Schamottesteine isoliert sind. Da die Höhe der Speicherung durch das Gewicht der Baustoffe gegeben ist, ist der Wärmeverbrauch bei satzweisem Betrieb stark vermindert. (Arch. Eisenhüttenwes. 8. 473—78. 1935. Saarbrücken.) Schusterius.

D. A. Dickens, S. S. Cole und M. E. Holmes, Anderung des Kegelschmelzpunktes von feuerfesten Massen nach Vorerhitzung auf hohe Temperaturen. Es wurden 40 feuerfeste Steine u. Tone auf ihre FF. nach längerer Vorerhitzung (5—50 Stdn.) untersucht. Dabei wurde gefunden, daß allgemein dadurch der F. um einige Kegel erniedrigt wird. (Bull. Amer. ceram. Soc. 14. 135—38. 1935. Alfred, N. Y., State College of Ceramics.)

George W. Morey, Die Glasphase bei der Herstellung und Verwendung feuerfester Baustoffe. Die bekannten Vorgange beim Zerfall des Kaolins beim Brennen von feuerfesten Steinen, die Wrkg. der anwesenden Glasphase u. ihre Lösungsbereitschaft für Mullit u. Korund werden erörtert. (Bull. Amer. ceram. Soc. 14. 202—06. 1935. Washington, D. C. Geophysical Lab.)

F. H. Clews und A. T. Green, Feuerfestigkeit und ihre Bestimmung. Ausführlicher zusammenfassender Bericht unter Auswertung der vorliegenden Literatur. (Trans. ceram. Soc. 34. 467—99. Nov. 1935.)

PLATZMANN.

Klesper, Halbtrockenpressung von Schamottesteinen. (Vgl. C. 1935. II. 903.) Im Anschluß an eine frühere Arbeit über geeignete Befeuchtung von Preßmassen insbesondere durch Dampf werden Erfahrungen über die techn. Durchführung angegeben. (Tonind.-Ztg. 59. 812—14. 834. 1935.)

Schusterius.

R. P. Heuer, Eine neue Anwendung des Ritexprozesses für die Herstellung von Chromitsteinen. Die Herst. u. Anwendung von Chrommagnesitsteinen wird beschrieben. Diese Steine sind nach dem Vorbild der Magnesitsteine nach dem Ritexverf. nicht gebrannt, sondern nur in geeigneter Körnung mit einem Bindemittel unter Druck gepreßt. (Steel 97. Nr. 8. 22—25. 30—32. 1935.)

SCHUSTERIUS.

I. S. Kainarski, Dinas mit Kreidebindung. Mit der Verwendung von Kreidemilch statt Kalkmilch läßt sich eine wesentliche Vereinfachung in der Herst. von Dinassteinen erreichen. Die erhaltenen Steine zeigen befriedigende Dauerdruckfestigkeit, ca. 8% W.-Aufnahme, ca. 16% Porosität u. eine D. von ca. 2,38. (Feuerfeste Mater. [russ.: Ogneupory] 3. 270—73. 1935. Charkow.)

R. K. MÜLLER.

B. Tavasei, Untersuchungen über die Konstitution der Schmelzzemente. Das System CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> und seine Anwendungen bei der Untersuchung der Schmelzzemente.

(Cemento armato. Ind. Cemento 32. Teil II. 107—11. 116—18. 1935. — C. 1936. I. 611.)

R. K. MULLER.

Léon Blondiau, Die Übersulfatzemente und ihre Anwendung für die Bauarbeiten in betonschadlichen Wässern. Durch Vermallen n. Hochofenschlacken, die einen CaO-Geh. von ca. 44% haben, mit ungewöhnlich hohen Gipszusätzen (7-8% SO3) erhält man hydraul. Bindemittel, deren wichtigstes Erhartungsprod. neben dem CaO·SiO<sub>2</sub>· 2,5 H<sub>2</sub>O das 3 CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·3 CaSO<sub>4</sub>·31,5 H<sub>2</sub>O ist. Da diese Salze eine sehr kleine Tendenz besitzen, CaO in Lsg. gehen zu lassen (Beständigkeitsgrenze in Wassern mit ca. 0,05 g CaO/Liter), sind Treiberscheinungen ausgeschlossen, wie sie bei Portlandzementen in sulfathaltigen Wassern auftreten. Das im erharteten Portlandzementmörtel vorhandene  $4~{\rm CaO\cdot Al_2O_3\cdot 12~H_2O}$  gibt z. B. bei Kalkkonzz. unter 1,08 g/Liter leicht Kalk ab, während gleichzeitig im sulfathaltigen W. unter starker Volumenvergrößerung der festen Phase das CANDLOTsche Salz gebildet wird. In den Gips-Schlackenzementen vollzieht sich dagegen die Bldg. des Calciumsulfoaluminats gleich beim Anmachen in der fl. Phase, Langenanderungen in einem schon vorhandenen Mortelskelett können also nicht auftreten. Es wird über die Eigg. u. die Bewährung der erst seit ca. 3 Jahren benutzten Gips-Schlackenzemente, der sog. Übersulfatzemente, berichtet. Wegen der Reaktionsträgheit der bas. Hochofenschlacken mit W. muß die Mahlung feiner sein als die aller anderen hydraul. Bindemittel, höchstens ca. 2°/<sub>0</sub> Rückstand auf dem 4900-Maschensieb. Die Festigkeit entspricht der n. Portlandzemente, Wärmeentw. beim Abbinden u. Schwindung sind kleiner. Die Probe auf Sulfatbeständigkeit der Zemente nach Anstett wird bestanden, die Festigkeit steigt bei Lagerung in 2°/<sub>0</sub>-Sulfatwassern auch nach 1 Jahr noch weiter an, während portlandzementhaltige Bindemittel innerhalb dieser Frist starke Zerstörungen aufwiesen. Die Aktivierung der Hochofenschlacke durch den Zusatz von Gips beruht auf einer Steigerung der Auflösungsgeschwindigkeit des in den Schlacken enthaltenen Gehlenits u. Mellilits u. der großen Ausscheidungsgeschwindigkeit des Sulfoaluminats, durch dessen Bldg. die Kalk- u. Tonerdekonzz. in der fl. Phase auf ganz kleine Werte herabgedrückt werden. Dagegen wird die Bindezeit der Portlandzemente durch den Gipszusatz nicht verkürzt, weil die Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Konz, der fl. Phase für die Bldg, des 3 CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·3 CaSO<sub>4</sub>·aq zu klein ist, wohl aber die Bindezeit der Tonerdezemente. In allen Fallen schaden weder reines W., noch n. aggressive Wasser dem Gips-Schlackenzement, weil nur etwas Tonerde aus dem Mortel gel. wird, die dann in der fl. Phase zu Sulfoaluminat umgesetzt wird. Die Tonerde im Mörtel liegt nicht gebunden an ein festes Salz (z. B. 2 CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>· 7 H.O) vor, das durch Sulfataufnahme aus der fl. Phase unter Sulfoaluminatbldg. zu Treiberscheinungen führen konnte. (Quatorz. Congr. Chim. ind. Paris 1934. Commun. 1. 32 Seiten. 1935.) ELSNER V. GRONOW.

E. Lechner, Altes und Neues aus der Asbestzementindustrie. Asbestzementplatten müssen nach ihrer Herst. zugfrei in feuchter Luft erhärten. Sie können nicht nach Art der Kacheln in Mörtel verlegt werden, sondern müssen auf Hölzleisten, die in die Mauer eingelassen werden, festgeschraubt werden. Verschiedene Verfif. für die Herst. von Asbestzementrohren werden miteinander verglichen. Die beste Verfilzung der Fasern in dem fertigen Prod. wird mit den auf dem Rundsiebmaschinenprinzip beruhenden Wickelverf. erzielt, bei dem der Asbestzement gleichzeitig durch Pressung kräftig verdichtet wird. (Zement 25. 106—08. 13/2. 1936.) ELSNER V. GRONOW.

V. Bährner, Betonfabrikation und damit zusammenhängende Probleme. Zusammenfassender Vortrag: Beeinflussung der Betonfestigkeit durch die Zementmenge, die Wasserzementzahl, die Erhärtungstemp., die Nachbehandlung u. des Alter. Menge u. Zus. von Sand + Steinmaterial. Tabellen für die Wasserzementzahl bei 0, 10, 15, 200% Zementbreiübersättigung in Abhängigkeit von der Gewichtsmenge Steinmaterial. — Diskussion. (Tekn. Tidskr. 65. Nr. 41 u. 45. Kemi 73—79. 86—88. 9/11. 1935. Malmö.)

Inge Lyse, Das Schwinden von Beton. Druckfestigkeit u. Schwindmaß wurden an Betonzylindern 7,6 × 15,2 cm bestimmt, die mit Wasserzementfaktoren von 1, 0,67, 0,5 u. 0,4 in 2 verschiedenen Konsistenzen (Setzmaß ca. 5 u. 20 cm) hergestellt waren. Diesen beiden Streifen des Betons entsprachen Wassergehh, von 226 u. 268 l/cbm Beton. Die Schwindung nahm zwar mit steigendem Wassergehthator in bekannter Weise zu, blieb aber bei einer Steigerung des Zementgeh, auf das 2½-fache prakt, konstant, bezogen auf die Einheit des Zementbreis. Die Schwindung hängt nach diesen Verss, nicht von der Güte des Zementbreis ab, sondern nur von seiner Menge, unabhängig von dem Verhältnis Zement: W. In magerem Beton lieferte hochwertiger

Zement höhere Schwindung als n. Portlandzement. Die Dauer der Feuchtlagerung bei 26,7° war prakt. ohne Einfluß auf das Schwindverh. des Betons. (Zement 25. 104 bis 106. 13/2. 1936.)

ELSNER V. GRONOW.

S. O. Asplund, Vorschlag für eine etwas veränderte Aufstellung des Kornverteilungsdiagramms. Es wird vorgeschlagen, die ideale Korngrößenverteilungskurve der Zuschlagstoffe für Beton so in ein Diagramm einzuzeichnen, daß der Sandanteil der Mischung (Durchgang durch das Sieb mit 5,6 mm Maschenweite) stets den Wert  $100^{\circ}/_{0}$  besitzt; die stetige Weiterführung der Kornverteilungskurve des Sandes für gröberes Steinmaterial führt dann zu Mengen von 128, 183, 258 u.  $318^{\circ}/_{0}$  des gesamten Zuschlagstoffgemischs (einschließlich der  $100^{\circ}/_{0}$  Sandgeh.), wenn die größten Maschenweiten für das gröbere Steinmaterial 9,4, 19, 39 u. 60 mm betragen. Man kann also die richtige Kornzusammensetzung aller Betone, unabhängig von dem Durchmesser des jeweils benutzten Größtkorns, einer einzigen Kurve entnehmen. Ein neues Schema für die zweckmäßige Durchführung von Siebanalysen wird gegeben. (Betong 1935. 131—34.)

Daniel W. Kessler, Versuche über wasserdichte Überzugsmittel für die Maurerei. An verschiedenen Steinmaterialien (Kalk-, Sandstein, Marmor, Guß-, Ziegelstein u. Mörtel) wird die Wirksamkeit (nach der Verminderung des Absorptionsvermögens der Steine), die Haltbarkeit u. der Schutzwert von insgesamt 42 Mitteln zur Erzielung einer wasserdichten Oberfläche untersucht. Die größte Haltbarkeit zeigen Paraffinlsgg., die jedoch leicht Verfärbungen hervorrufen, umgekehrt bewirken unl. Seifen (z. B. Al-Seifen) keine merkliche Verfarbung, sind aber wenig haltbar. Gute Wrkgg. werden mit Løgg. von fetten Ölen + Paraffin in flüchtigen Lösungsmm. erzielt; bei feinporigen Baustoffen geht die Schutzwrkg. mit höherem Geh. der Lsgg. an fettem Öl zurück. Schlechte Ergebnisse liefern verd. Firnisse u. wss. Emulsionen von Paraffinen u. Ölen. Ausgezeichnete Schutzwrkg. u. Haltbarkeit findet Vf. bei Paraffinüberzügen, die durch Behandlung von über den F. des Paraffins erhitzten Baustoffen mit Paraffin vom F. 570 oder mehr erhalten werden. Verschiedene Nachteile werden bei Behandlung der Baustoffe mit nacheinander angewandten wss. Lsgg., die einen unl. Nd. auf der Oberfläche erzeugen, bei Behandlungen nach dem Pyroxylinverf. u. überhaupt keine Schutzwrkg. bei der Behandlung mit wss. MgSiF<sub>6</sub>-Lsg. beobachtet. (J. Res. nat. Bur. Standards 14. 317-43. 4 Tafeln. 1935. Washington.) R. K. MULLER.

Louis Chassevent, Der Schutz der Bauwerke gegen Feuer und die Feuerresistenz der Baumaterialien. Nach den Verss. des Vf. sind poröse Mauerwerke u. Mörtel bedeutend widerstandsfähiger gegen Feuer als kompakte. Im Original eine prakt. Versuchsanordnung für Unterss. im Laboratorium, erläutert an mehreren Figuren. (Quatorz. Congr. Chim. ind. Paris 1934. Commun. 1. 6 Seiten. 1935.)

Thomas Mc Lachlan, Verwitterung von Gebauden. Hinweis auf die Zerstörung von Ziegelmauerwerk, Zementbeton u. Natursteinen durch Bakterien. Versteinerung in Calciumsulfat durch Symbiose. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 54. 1100. 20/12. 1935.)

PLATZMANN.

Hielscher, Fürbungen und Ausblühungen an Ziegeln. (Tonind.-Ztg. 59. 555—56. 1935.)

M. Bigeon, Die Unterdrückung der Ausblühungen an Ziegeln und Ziegelsteinen. Das Ausblühen von CaSO<sub>4</sub> an der Oberfläche von Ziegeln u. Ziegelsteinen kann verhindert werden, indem man auf 1 t angewandter Erde 2—6 kg gefälltes BaCO<sub>3</sub> zusetzt. (Quatorz. Congr. Chim. ind. Paris 1934. Commun. 1. 2 Seiten. 1935.) R. K. MÜLLER.

Liese, Neue Erkenntnisse über Ursache und Vermeidung von Schwammschäden in Gebäuden. Nach den Verss. des Vf. hat sich ergeben, daß Bitumendachpappe als Schutzkappe für Balkenköpfe ungeeignet ist, weil sie von holzzerstörenden Pilzen befallen werden kann u. weil auch mit Hilfe des Pilzmycels Feuchtigkeit durch die Pappe dringt, also weitere Ausdehnung des Pilzes in einem von der Pappe abgetrennten Raum gegeben ist. (Bautenschutz 6. 137—41. 5/12. 1935. Sep.)

PLATZMANN.

F. Hundeshagen, Zum Verhalten von Asphaltbitumen und Steinkohlenteerpech gegen Mikroorganismen. In feuchten Räumen gelagerte, mit Asphaltüberzug versehene Zementplatten waren durch Pilzmycel derart zerstört, daß auf der Asphaltfläche ein schimmelartiger, eisblumenähnlicher Faserüberzug entstanden war, in dem sich Krystalle aus Calciumoxalat — der Kalk stammte aus der Oberflächenschicht der Platten — abgelagert hatten. (Bautenschutz 6. 141—42. 5/12. 1935. Sep.) PLATZMANN.

C. C. Treischel, Einige Bemerkungen über Messungen der Feuchtigkeitsdehnung. Die Ausdehnung eines porösen Scherbens von Wandplatten, Terrakotta usw. wird unter erhöhtem W.-Dampfdruck im Autoklaven bestimmt. Die Dehnung ist während der 1. Stde. stark u. danach im Verlaufe der nächsten Stunden wesentlich kleiner. Die Ausdehnung wird im Zusammenhang mit der Glasurrissigkeit erörtert. (Ceram. Age 25. 46—48. 1935. New York, R. T. Vanderbilt Comp.) Schusterius.

Irwin G. Priest, Das Priest-Lange-Reflektometer und seine Anwendung auf nahezu weißes Porzellanemail. Nach einer genauen Beschreibung des Reflektometers von Priest-Lange folgen Ergebnisse von Unterss. über die Reflexionsfähigkeit verschiedener fast weißer Porzellanemails mit dem Instrument. (J. Res. nat. Bur. Standards 15. 529—50. Nov. 1935. Washington.)

N. P. Anachow und G. I. Pokrowski, Ein neuer Apparat zur Bestimmung des Winkels der inneren Reibung und der Kohäsion in Tonen. Die durch die Belastung eines zylindr. Probekörpers bewirkte Deformation wird durch einen Hebel auf eine Skala übertragen u. auf einer Trommel in ihre Komponenten zerlegt. Die Anwendung des App. wird auf Grund von Verss. mit verschiedenen russ. Tonen erläutert. Im wesentlichen handelt es sich um eine Automatisierung des Pusyrewski-Geräts. (J. techn. Physik [russ.: Shurnal technitscheskoi Fisiki] 5. 725—29. 1935. Moskau.) R. K. MÜLLER.

Otto Graf, Uber die Herstellung und Prufung von Prismen aus weich angemachtem Mörtel zur Ermittlung der Festigkeitseigenschaften von Straßenbauzementen. Beim Einstampfen der Prismen aus plast. Mortel werden zweckmäßig 6 cm hohe Aufsatzkasten benutzt, deren Seitenflächen mit denen der Form in einer Ebene liegen, so daß Ungleichmäßigkeiten bei der Verdichtung der Mörtel vermieden werden. Von 559 Verss. mit dem Rütteltisch nach HAEGERMANN wurden in je ca. 160 Fallen Ausbreitmaße von 15 u. 16 cm gefunden bei einem Wasserzementfaktor w von 0,6. Wird der Ausbreitvers. mit 15 statt mit 10 Stößen durchgeführt, so vergrößert sich das Ausbreitmaß im Mittel um 2 cm. Ergibt ein Mörtel weniger als 16 oder mehr als 20 cm Ausbreitmaß (mit 15 Stößen), so ist der Standardwert w = 0.6 entsprechend zu andern. Die Festigkeit der Bicgeprismen hängt bei kombinierter Lagerung stark von der Witterung, Beschaffenheit der Luft u. Luftströmung an den Versuchsorten ab. Deshalb wird die bei Schwindungsmessungen übliche Einheitslagerung auch für die Best. der Festigkeiten der Biegeprismen gefordert. Erfolgt die Best. der Druckfestigkeit an den Reststücken der Biegeprismen auf Flächen  $4 \times 6,25$  cm (statt wie bisher  $4 \times 4$  cm), so ist die Festigkeit in kg/qcm ca.  $20^{\circ}/_{\circ}$  größer. Die Druckfestigkeit von Würfeln mit 7 cm Kantenlange aus plast. Mörtel (w=0.6) ist meist etwa eben so groß, wie die an den 4 × 4-cm-Enden der Biegeprismen bestimmte. Die Normenzugfestigkeit der meisten Zementmörtel nach 28 Tagen lag zwischen 41 u. 54 kg/qcm, die Biegefestigkeiten weich angemachten Mörtels lagen aber unabhängig von der Normenzugfestigkeit in einem Bereich von ca. 50-90 kg/qcm. Die neue Probe der Zemente auf ihre Biegezugfestigkeit kann also nicht entbehrt werden, weil sich diese Eig. nicht aus anderen Prüfdaten durch Umrechnung ableiten läßt. (Zement 25. 97-103. 13/2. 1936.) GRON.

W. A. Lebedew, Bestimmung des spezifischen Gewichtes der Silicasteine nach dem Siedeverfahren. Vf. gibt ausführliche Beschreibung der D.-Best. nach der Pyknometermethode. Die durch 900-Maschensieb durchgesiebte u. bei 110° bis zum konstanten Gewicht getrocknete Substanz wird in 5-g-Proben im 25 cem fassenden Pyknometer (mit 3—3,5 cm weitem Hals ohne Schliffstopfen) mit frisch ausgekochtem dest. W. als fl. Füllkomponente eingefüllt. Die dem Pulver noch anhaftende Luft wird durch Auskochen (in einem Bad aus 10°/ojg. NaCl-Lsg.) entfernt. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] 3. 517—22.)

A. Möser, Beitrag zur kritischen Prüfung von Wannensteinen zur Beurteilung der voraussichtlichen Haltbarkeit. Außer dem Korrosionsvers. ist auch die Tränkungszeit (Permeabilität) für die Beurteilung eines Wannensteins von Wichtigkeit. Ihre Best., wofür eine einfache Methode angegeben wird, erlaubt Unterscheidungen zwischen Steinen mit gleichen Porositätswerten in bezug auf ihr zu erwartendes Korrosionsverh. (Sprechsaal Keramik, Glas, Email 68. 442—44. 1935. Nürschau bei Pilsen.) Schius.

Giovanni Allaira und Giuseppe Allaira, Castellamonta, Aosta, Masse zur Herstellung von salzglasiertem Steingut, bestehend aus einem Gemisch zweier Erden von folgender Zus.: I. 61,68% SiO<sub>2</sub>, 24,2% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,61% CaO, 0,4% MgO u. 1,58% Alkali; II. 73,98% SiO<sub>2</sub>, 2,66% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 16,42% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,38% CaO u. 0,12% MgO. Die beiden Erden werden zwecks Herst. der Steingutmasse im Verhältnis 3:1 gemischt. (It. P. 281 223 vom 19/7. 1929.)

Chemische Fabrik Uetikon vorm. Gebrüder Schorf, Uetikon, Schweiz, Herstellung eines selbsterhartenden alkalisilicathaltigen Bindemittels. Zu einer Alkalisilicatlsg. (I) werden Phosphate, wie Di- oder Monocalciumsilicat, zugesetzt, welche mit I in Rk. treten. (Schwz. P. 180065 vom 8/11. 1934, ausg. 2/12. 1935.) HOFFMANN.

Gips-Union Akt.-Ges., Zürich, Schweiz, Imprägnieren von Gipsdielen oder dergleichen Gipskörpern. Vot dem Austrocknen der Gipskörper wird auf diese ein Belag aus einem hydraul. Bindemittel in Milch- oder Mörtelform aufgebracht. (Schwz. P.

179 377 vom 28/8. 1934, ausg. 16/11. 1935.)

1936. I.

Schweizerische Stuag Straßenbau-Unternehmung Akt.-Ges., Bern, Schweiz, Isolierung von Bauwerken, dad. gek., daß man einen asphalt. Stoff mit wenig Weichmachungsmitteln zusammenschmilzt, die Schmelze mit Schiefermehl innig vermischt, die so erhaltene M. auf die mit einer Lage aus Fasermaterial bedeckte, zu isolierende Fläche bringt u. darauf eine Gußasphaltschicht in einer Stärke von 10—20 mm aufbringt. (Schwz. P. 178 740 vom 5/11. 1934, ausg. 2/12. 1935. Zus. zu Schwz. P. 165 439; C. 1934. II. 655.)

Erich Probst, Handbuch der Betonsteinindustrie. (Praxis u. Theorie d. Herstellg. von Betonwaren aller Art, Betonwerkstein u. Kunststein.) 4. neubearb. Aufl. vom Handb. d. Zementwaren- u. Kunststeinindustrie. Halle: Marhold 1936. (X1, 840 S.) gr. 8°. M. 20.50; geb. M. 23.—.

# VII. Agrikulturchemie. Schädlingsbekämpfung.

B. Waeser, Ammonnitrat als Düngemittel. Überblick: Herst.-Verff., Eigg. u. Düngewrkg., Verpackung u. Versand. (Russ.-dtsch. Nachr. Wiss. Techn. [russ.: Russko-germanski Westnik Nauki i Techniki] 1935. Nr. 7. 7—10.)

R. K. Müller.

B. Waeser, Ammonnitrathaltige Dungemittel und ihre Herstellung. Überblick über die verschiedenen NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> enthaltenden Mischdunger: Gemische von NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> mit Kalk, Gips, anderen Ca-Salzen, anderen N-Verbb., insbesondere (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>· HPO<sub>4</sub> usw.; NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> enthaltende Volldünger. (Russ.-dtsch. Nachr. Wiss. Techn. [russ.: Russko-germanski Westnik Nauki i Techniki] 1935. Nr. 7. 11—15.) R. K. MÜLLER. B. Waeser, Die neuzeitliche Herstellung von Harnstoff. Überblick: Bisher an-

B. Waeser, Die neuzeitliche Herstellung von Harnstoff. Überblick: Bisher angewandte Verff.; neue Vorschlage; Mischdünger mit Harnstoff; Ausblick. (Russ.-dtsch. Nachr. Wiss. Techn. [russ.: Russko-germanski Westnik Nauki i Techniki] 1935. Nr. 8. 52—54.)

R. K. MÜLLER.

G. I. Gorstein und T. I. Chacharina, Gewinnung von konzentrierten Dungemitteln durch Behandlung von Phosphoriten mit Salpetersaure. III. Laboratoriumsuntersuchungen über die Aufarbeitung von Isiumsk-Phosphoriten mit Salpetersäure unter Anwendung von Ammoniak und kohlensauren Ammoniak. (I. u. II. vgl. C. 1934. II. 1833.) Da die in den früheren Verss. mit NH $_3$  + (NH $_4$ ) $_2$ CO $_3$  aus der HNO $_3$ -Lsg. von Phosphorit erhaltenen Ndd. beim Trocknen stark zurückgehen, wird bei dem Isiumsk-Phosphorit aus der Lsg. mit NH $_3$  allein Prāzipitat ausgefallt u. das Ca aus dem Filtrat getrennt mit (NH $_4$ ) $_2$ CO $_3$  entfernt, so daß eine hauptsächlich NH $_4$ NO $_3$  enthaltende Lsg. neben CaCO $_3$  entsteht. Die einzelnen Operationen werden untersucht. 95% der für Ca $_3$ (PO $_4$ ) $_2$  + CaCO $_3$  im Phosphorit berechneten Menge von 25% ig. HNO $_3$  lösen 98% der vorhandenen Menge P $_4$ O $_5$ ; der daraus mit NH $_3$  erzielte Nd. hat einen hohen Geh. (b) an eitratlöslichem P $_2$ O $_5$  bezogen auf P $_2$ O $_5$  gesamt. (b = 89—91,5%), während bei der stöchiometr. HNO $_3$ -Menge ein Nd. mit b = 69,5—72% erhalten wird. Die Ausfallung der so erhaltenen Lsg. mit der stöchiometr. NH $_3$ -Menge nach der Gleichung:

H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> + Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + 2NH<sub>3</sub> = CaHPO<sub>4</sub> + 2NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> lieferte einen Nd. mit  $b = 69,4-72,8^{\circ}$ /0, wahrend bei  $5^{\circ}$ /0 NH<sub>3</sub>-Unterschuß b = 88,9 bis  $91,5^{\circ}$ /0 wird. Dabei werden über  $98^{\circ}$ /0 der in der Lsg. befindlichen P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Menge ausgefällt. Beim Trocknen geht b auf  $81-83^{\circ}$ /0 zurück. Durch Umsetzung mit  $(NH_4)_2CO_3$  bei  $40-45^{\circ}$  werden  $94^{\circ}$ /0 des Ca in leicht filtrierbarer Form ausgefällt u. man erhält NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> mit ca.  $3,5^{\circ}$ /0 Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Sehr schwierig ist die Filtration des beim HNO<sub>3</sub>-Aufschluß entstehenden Schlammes. Die Filtrier- u. Absetzgeschwindigkeit desselben nach Vorbehandlung des Rohmaterials bei  $360-900^{\circ}$  wird untersucht; bei  $700^{\circ}$  wird die Filtrierdauer auf  $^{1}$ /8 verkürzt. Die Mahlfeinheit scheint ohne Einfluß auf die Geschwindigkeit. Erhitzen beschleunigt, Zusatz von NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> verlängert das Filtrieren. (J. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoi Promyschlennosti] 12. 1057 bis 1061. Okt. 1935.)

XVIII. 1. 193

E. Blanck und H. Schorstein, Nochmals zur Frage nach dem zweckmäßigsten Nährstoffverhältnis im Nitrophoska (kalkhaltig). (Vgl. Blanck u. Heukeshoven, C. 1936. I. 849.) Das im 1. Vers. erhaltene abweichende Ergebnis beruhte anscheinend auf einem Versehen beim Ansetzen des Vers. Der im Vorjahre mit dem einen Boden erhaltene Befund, wonach für Hafer das im Nitrophoska (kalkhaltig) vorhandene Nährstoffverhältnis von N:P:K = 1:1:1,75 das günstigste war, erwies sich auch für den anderen Boden auf Grund des Wiederholungsvers. als das zweckmäßigste. (J. Landwirtsch. 83. 327—33. 1935. Göttingen.)

T. R. Swanback, Nitrophoskadāngeversuche. Düngung mit Nitrophoska bewirkte bei Tabak stark dunkle Blattfarbung u. starke Aderung. (Rep. Connecticut agric. Exp. Stat. 57. Bull. 359. 361—62.)

GRIMME.

C. Krügel und C. Dreyspring, Weitere Vegetationsversuche mit Kotkaphosphat. In Fortsetzung früherer Verss. (C. 1934. II. 314) wurde Kotkaphosphat in 6 Vers. Reihen zu Wintergetreide unter verschiedenen Bedingungen u. in 100 kg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ha entsprechenden Gaben mit Superphosphat u. Thomasmehl verglichen. Wie früher äußerten Kotkaphosphat u. Thomasmehl geringere Anfangswrkg., holten dann aber beide stark auf. Bei Verabfolgung des ersteren nach Gesamt-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ergab sich ein Wrkg. Verhältnis von Super- zu Kotkaphosphat wie 100: 92,1, bei Verabreichung nach seinem Geh. an eitronensäurelöslicher P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ein solches von 100: 96. Infolge seines hohen Anteiles von rund 50°/<sub>0</sub> an wasserlöslicher P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> eignet es sich gut als Kopfdünger für saure u. leichtere Mineralböden u. wirkt dabei mindestens gleich gut, z. T. sogar besser als bei Krumedüngung. Die Kopfdüngewrkg. des nach Citronensäurelöslichkeit verabreichten Kotkaphosphates stand zwar der des Superphosphates erheblich nach, war aber der des Thomasmehles beträchtlich überlegen. (Superphosphate 8. 201—06.

221—26. Dez. 1935. Hamburg, Vers.-Stat.)

L. Schmitt, Beitrage zur Frage der Verwertbarkeit der Eisenhochofenschlacke als Kalkdüngemittel. Bei Bodenzylinder- u. Gefäßverss. mit der auf Kalkdüngung gut ansprechenden Vers.-Pflanze Senf führten 4 Hochofenschlacken aus Völklingen (Spezial, 0,4; 25 u. 50% Rückstand) nicht zu den gleichen Ertragssteigerungen wie die zum Vergleich herangezogenen in der landwirtschaftlichen Praxis gebräuchlichen Kalkdünger. Die auf den Senf folgende Wintergerste sprach auf die Düngung mit Hochofenschlacke feinster Mahlung besser an als der Senf. Gegenüber dem Höchstertrag= 100 erzielte die Schlacke mit 0,4% Rückstand bei einfacher Kalkgabe höchstens 89, bei dreifacher Kalkgabe 97; bei geringerer Mahlfeinheit sanken diese Vergleichszahlen aber auf 78 u. 64 bzw. 87 u. 85. Eine Überlegenheit der Hochofenschlacken konnte bei diesen Verss. in keinem Falle beobachtet werden. Die Verss. zur Feststellung des zeitlichen Verlaufes der Umsetzung verschiedener Kalkformen mit den zeolith. Silicaten u. den Humaten eines sauren Lehm- u. Sandbodens zeigten, daß sich der Kalk der Schlacke nicht so schnell u. weitgehend umsetzte, die Rk.-Verhältnisse stark saurer Böden also nicht so schnell u. vollständig verbesserte, wie der Kalk im gebrannten, kohlensauren, Lösch- u. Graukalk. (Landwirtsch. Jb. 82. 253—74. 1935. Darmstadt, Ldw. Vers.-Stat. der Landesbauernschaft Hessen-Nassau.)

J. Joret, Verwendung von Bodenverbesserern und Kalkdungern auf Lehmböden. Sammelbericht über die Wrkg. der verschiedenen CaO-Formen u. die Wichtigkeit einer systemat. Kontrolle des CaO-Zustandes der Böden. (Quatorz. Congr. Chim. ind. Paris 1934. Commun. 2. 5 Seiten. 1935.)

GRIMME.

E. V. Bobko, T. V. Matveeva und G. S. Syvorotkin, Untersuchungen über die Rolle des Bors in den Pflanzen. (Vgl. C. 1936. I. 2420.) Nach den neueren Untersskommt Bor eine regulierende Wrkg. bei der Aufnahme der anderen Pflanzennahrstoffe zu. Es wird selbst von der Pflanze sehr leicht aufgenommen. Vor allem die Rübe muß Bor zum Wachstum haben. Unter dem Einfluß von Bor werden physiol. Schädigungen leichter überwunden, die Körnerernte steigt an infolge eines günstigen Einflusses auf die Befruchtungsvorgange. Bor bildet in den Pflanzen Additionsprodd. mit Zuckern u. höheren Alkoholen. (Ann. agronom. [N. S.] 5. 801—03. Nov.-Dez. 1935.) GRIMME.

A. G. Mc Calla und E. K. Woodford, Die Wirkung von Kalidungung auf Zusammensstzung und Qualität von Weizen. II. (I. vgl. C. 1935. I. 2425.) Einschränkung der Kalizufuhr bei Weizenpflanzen führte zu Abnahme des N.-Geh. u. deutlicher Zunahme des Ca. u. Mg.-Geh. der Trockenmasse. Sie verzögerte das Wachstum, verminderte die Menge der von der Pflanze aufgenommenen Einzelnährstoffe u. führte zu einer Zunahme des Verhältnisses von Korn zu Gessmiertrag. Sie hatte ungünstigen Einfluß auf die Qualität des Kornes, bestimmt durch Kleber- u. Backverss. Na u.

noch weniger Ca vermochten K in wirksamer Weise zu ersetzen. (Canad. J. Res. 13. Sect. C. 339—54. Dez. 1935. Univ. of Alberta.) GROSZFELD.

Pierre Anne, Einige Beobachtungen über den Einfluß des Bodenhumus auf die mineralische Pflanzenernährung. Die Humussubstanzen, vor allem die Humussäure wirken im Boden absorbierend u. dadurch vor Verlusten schützend bei gleichzeitiger Verbesserung der physikal. Bodenverhältnisse. (Quatorz. Congr. Chim. ind. Paris 1934. Commun. 1. 5 Seiten. 1935. Versailles.)

A. W. R. Joachim und D. G. Pandittesekere, Untersuchungen über Ceylonböden. VI. Waldböden der feuchten Niederungen. (V. vgl. C. 1936. I. 1092.) Mechan. u. chem. Unters. typ. Ceylonwaldböden. Näheres durch die Tabellen des Originals. (Trop. Agriculturist 85. 146—56. 1935.)

GRIMME.

I. N. Antipow-Karatajew, Forschungen auf dem Gebiete der physikalisch-chemischen Eigenschaften des Bodens in der Sowjetunion in den letzten Jahren. (Chemisat. socialist. Agric. [russ.: Chimisazija ssozialistitscheskogo Semledelija] 4. Nr. 9/10. 3—9. 1935.)

Schönfeld.

A. F. Tjulin, Über die kritischen Zonen der absorbierten Ionen im Zusammenhang mit deren Zugänglichkeit für die Pflanze. Der Hauptregulator der Bodenlsg. hinsichtlich der Nährstoffe für die Pflanze ist der Adsorptionskomplex des Bodens oder dessen Kolloide. Der Adsorptionskomplex ergänzt aber die Bodenlsg. mit Nährelementen, wenn der Sättigungsgrad eine gewisse Grenze übertrifft oder höher ist als die krit. Sättigungszone des Bodens. Liegt der Sättigungsgrad des Adsorptionskomplexes unter der krit. Zone, so wird er umgekehrt der Bodenlsg. die entsprechenden Nährelemente entziehen. Auf Grund dieser Hypothese werden prakt. Anweisungen zur Steigerung des Ausnutzungskoeff. der Dünger gegeben (tiefes Eintragen des Düngers ohne Vermischung mit der Ackerkrume, Eintragen in Reihen). (Chemisat. socialist. Agric. [russ.: Chimisazija ssozialistitscheskogo Semledelija] 1935. Nr. 8. 7—12.) SCHÖNF.

Ant. Boude, Technische Fortschritte bei der Herstellung von Weinbergsschwefelblumen. Richtlinien zur Bewertung. Weinbergschwefel soll nur Spuren Asche enthalten, die Acidität soll zwischen 0,05—0,12% (als H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) liegen, Siebfeinheit: bis zu 94—95% durch Sieb 100 bei guter Ware, 99% bei Extraware. Löslichkeit in CS<sub>2</sub> 67—75%, wahre D. ca. 2,0. Die Benetzbarkeit soll mehrere Monate anhalten. Die antikryptogame Wrkg. kann durch Beimahlung von 6—10% CuSO<sub>4</sub> oder entsprechenden Mengen Cu(OH)<sub>2</sub> u. CuOCl gesteigert werden. (Rev. Viticulture 84 (43). 7—13. 2/1. 1936.)

Louis S. Bake, Einwirkung von Blei auf Pyrethrumextrakte. Nach den angestellten Verss. wirkt Pb u. Pb-haltiges Lot zers. auf Pyrethrin, so daß diese Materialien bei der Herst. von Lagergefäßen für Pyrethrumextrakte zu vermeiden sind. Dagegen hatten Sn, Al, Fe u. Ni keinerlei zers. Einfluß auf Pyrethrin. (Soap 11. Nr. 11. 111—13. Nov. 1935.)

M. Raucourt, Beobachtungen über die im Pflanzenschutz verwendeten Anthracenole. Den höchsten insekticiden Wert bei geringster Schädigung der Kulturpflanzen zeigen die Fraktionen von Kp. 280—360°. Die Anwendung hat in gut hergestellten Emulsionen zu geschehen. (Quatorz. Congr. Chim. ind. Paris 1934. Commun. 2. 6 Seiten. 1935. Versailles.)

A. A. Dunlap und Neely Turner, Kartoffelspritzung. Besprechung der wichtigsten Kartoffelschädlinge. Vergleichende Bekampfungsverss. mit Pb-Arsenat, Cu<sub>2</sub>O, BaSiF<sub>6</sub> u. Bordeauxbrühe, wobei letztere am besten abschnitt. Im Original Vorschriften zur Herst. von Bordeauxbrühe. (Rep. Connecticut agric. Exp. Stat. 57. Circular 102. 65—72.)

Josef Pazler, Die Raupen der Wintersaateule (Agrotis segetum Schiff.) und deren Vernichtung. Die genannten Raupen richteten im Frühjahr in manchen Gegenden der Ischechoslowakei bedeutende Schäden an der Zuckerrübe an. Vf. gibt eine genaue Beschreibung der Raupen u. des entwickelten Schmetterlings u. bespricht die bisher angewandten Vernichtungsmittel. (Z. Zuckerind. čechoslov. Republ. 60 (17). 137—43. 10/1. 1936.)

Adolf Heilmann, Städtereinigung und heimische Rohstoffversorgung. IV. Rattenbekämpfung. (III. vgl. C. 1935. I. 1285.) Es werden Rattenschäden, Maßnahmen zur Rattenvertilgung insbesondere unter Anwendung chem. Mittel u. deren Erfolg im Hinblick auf allgemeine Schadenverhütung besprochen. (Gesundheitsing. 58. 583—88. 21/10. 1935. Berlin.)

E. Knickmann, Ein Beitrag zur Ermittlung des Düngebedürfnisses der Böden auf Grund ihrer wurzellöslichen, eitronensäurelöslichen und wasserlöslichen Phosphorsäure. 2. Mitt. (I. vgl. C. 1934. I. 273.) Bei über 4000 Bodenunterss. waren die Beziehungen zwischen den Bodenvorräten an eitronensäure- u. wurzellöslicher P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> je nach Bodenart stark abweichend. Es wird empfohlen, bei der Auswertung der Ergebnisse das der jeweiligen Bodenart entsprechende Durchschnittsverhältnis zu benutzen. Die Abweichungen zwischen wurzel- u. wasserlöslichen Werten waren im allgemeinen geringer, während das Verhältnis W.-/Citronensäurelöslichkeit sehr erheblich schwankte. Da man bei einem gewissen °/o·Satz von Böden bei der Verwendung verschiedener Verff. stets zu abweichenden Werten kommen wird, ist das gleichzeitige Benutzen zweier oder mehrerer Unters.-Verff. zur Klärung der jeweiligen Löslichkeit durchaus geeignet. (Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde 41. 208—24. 1935. Uelzen, Bodenunters.-Stelle der Landesbauernschaft Hannover.)

Eilh. Alfred Mitscherlich, Zur Bestinmung des Gehaltes des Bodens an Pflanzennährstoffen. Besprechung der Vor- u. Nachteile des Feld-, Gefäß- u. Laboratoriumsvers. sowie Beschreibung eines Unters.-Verf. mit folgenden Bedingungen: Lsg.-Zeit: 8 Stdn., Lsg.-Temp.: +30°, Lösungsm.: Ständig mit CO, gesätt. W., Menge des Lösungsm.: Die 25-sche W.-Menge auf das Vol.-Maß Boden. Mittels dieses Verf. brauchten von 120 Böden 25°/o nicht mehr nach der Gefäßmethode untersucht zu werden, da sie sieher K- u. P-bedürftig bzw. -nichtbedürftig waren. (Landwirtsch. Jb. 82. 301—18. 1935. Königsberg i. Pr.)

Curt von Grueber, Berlin, Überführung von verflüssigten Salzen, Laugen und ähnlichen Materialien in annähernd kugelförmige Granalien, gek. durch die Anwendung einer Vorr., die aus einem teilweise oder über seine ganze Fläche gelochten, rotierenden Hohlkörper besteht, der mit seinem unteren offenen Ende in die zu agglomerierende Fl. eintaucht, wodurch letztere vermittels Zentrifugalwrkg. an der Innenfläche des rotierenden Hohlkörpers in gleichmäßiger Schicht hochsteigt u. durch die Lochungen in gleichmäßiger Tropfenform austritt. Das Verf. dient z. B. zur Herst. nichtbackender Düngesalze. (D. R. P. 624 279 Kl. 12g vom 20/10. 1932, ausg. 17/1. 1936.) HORN.

Düngesalze. (D. R. P. 624 279 Kl. 12g vom 20/10. 1932, ausg. 17/1. 1936.) HORN.

Shell Development Co., übert. von: Cornelis B. de Bruyn, San Francisco, Cal., V. St. A., Düngung. Zur Beregnung der Felder wird W. verwendet, in welches gasförmiges NH<sub>3</sub> eingeleitet worden ist. In 1 Million Teilen W. werden nicht mehr als 300 Teile NH<sub>3</sub> gel. Bei Verwendung von schwach angesäuertem W. wird außerdem noch die zur Neutralisation erforderliche Menge NH<sub>3</sub> zugefügt. Auf 1 Million Teile harten W. mit einem Geh. von 445 Teilen CaHCO<sub>3</sub> u. mehr gelangen 70 Teile NH<sub>3</sub> zur Anwendung. Die Düngung ist leicht durchführbar, die Nitrifikation des NH<sub>3</sub> im Boden erfolgt schneller als die von z. B. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, u. eine Versäuerung des Bodens wird vermieden. (A. P. 2020 824 vom 26/11. 1934, ausg. 12/11. 1935.) KARST.

Alfred Zangger, Schweiz, Dungemittel. An Stelle von Maltose wird Dextrose beliebiger Herkunft verwendet, die mit einer alkal., N-haltigen Verb., wie (NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, u. K-Phosphat vermischt wird. Man verd. die M. dann mit W. u. fügt Gips zu. Die Dextrose kann durch Säurebehandlung von Maltose gewonnen werden. Man erhält ein festes körniges Düngemittel. (F. P. 45 898 vom 11/3. 1935, ausg. 27/12. 1935. Zus. zu F. P. 772 106; C. 1935. I. 3185.)

KARST.

Schering-Kahlbaum Akt.-Ges., Berlin, Saatguttrockenbeize. Verwendung von Nickelammoniumsulfat zum Trockenbeizen von Saatgut. (D. R. P. 623 468 Kl. 451 vom 2/9. 1932, ausg. 21/12. 1935.) GRÄGER.

Gilbert Wooding Robinson, Soils: their origin, constitution, and classification. 2 nd ed. London: Murby 1936. (460 S.) 20 s.

## VIII. Metallurgie. Metallographie. Metallverarbeitung.

John Mark Patek, Die relative Flotierbarkeit von Silicatmineralien. Vf. untersucht die relative Flotierbarkeit von 20 der wichtigsten HCl-gereinigten Silicate mit Terpineol + Oleinsäure + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. gibt die Ergebnisse tabellar. wieder. Die Ergebnisse von Randwinkelmessungen zeigen, daß die Nichtbenetzbarkeit (1 — cos Randwinkel) mit der D. des Minerals (zuerst schnell, dann langsamer) steigt. Dies ist plausibel, da die D. ein Maß der Kräfte zwischen den Krystallbausteinen ist; je größer diese sind, desto geringer können die Kräfte gegenüber fremden Stoffen sein. Erhitzen

aktiviert u. erhöht damit die Benetzbarkeit. - Weiter wird die Beeinflussung des Randwinkels durch Sammler untersucht, die ein Maß für dessen Anlagerung ist. Im Sinne der Gaudinschen Theorie der Verb.-Bldg. wird die Benetzbarkeit zu dem Verhaltnis der "flotierbaren" zu den "unflotierbaren" Valenzen in Beziehung gesetzt; je größer dies Verhaltnis, desto größer ist die Flotierbarkeit. — Die Beziehung Flotierbar-

keit = D. × VValenzverhaltnis ist zur Orientierung über die zu erwartende Flotierbarkeit eines Silicatminerals gut brauchbar. (Trans. Amer. Inst. Min. metallurg. Engr. 112. 486—505. 1935. Milwaukee [Wisconsin].)

- A. M. Portevin und Rene Castro, Über die Entstehung von Einschlüssen in eisenhuttenmännischen Erzeugnissen. Im ersten Teil der Arbeit wird auf den Wert solcher Unterss. der Herkunft der nichtmetall. Einschlüsse in Eisen u. Stahl hingewiesen, um Aufschlüsse über die Vorgeschichte des Materials hinsichtlich seiner Herst. zu erhalten. Im einzelnen wird auf die Gefügeunterss. sowie auf den chem. Nachweis der Einschlüsse eingegangen, wobei insbesondere die Methode der Rückstandanalyse ausführlich erörtert wird. Die Anwendung der Ergebnisse dieser Unters.-Methoden zur Deutung der Vorgeschichte bzgl. Herst. u. Weiterverarbeitung werden besprochen. Im zweiten Teil der Arbeit gehen Vff. auf die verschiedenen Arten von Einschlüssen in Stählen ohne Zusatz von Legierungselementen ein. Es werden lediglich Stähle besprochen, die Si, Mn u. Al allein oder zusammen enthalten, wie sie diese Elemente durch den üblichen Herstellungsprozeß enthalten; als Einschlüsse kommen solche zur Unters., die O2, S oder O2 u. S zusammen enthalten. An Hand einer großen Anzahl von Gefügebildern werden das Aussehen dieser Einschlüsse geschildert u. Schlüsse gezogen über die Art ihrer Herkunft u. Entstehung. (J. Iron Steel Inst. 132. 237-80. 1935. Paris.)
- E. Maurer und W. Bischof, Die Verteilung von Phosphor zwischen Metall und Schlacke beim basischen Stahlherstellungsverfahren. Nach einer Besprechung der Laboratoriumsverss. über die Verteilung von P zwischen Schlacke u. Bad, wobei die Unterss. sowohl mit reinen als auch mit silicathaltigen Eisenphosphatschlacken durchgeführt werden, wird über die Ergebnisse von Betriebsunterss. berichtet. Dabei wird die Abhängigkeit der P-Verteilung vom Mn-Geh. des Bades, Kalk- u. Kieselsäuregeh. der Schlacke, ferner von der Temp. u. dem MnO-, MgO- bzw. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Geh. der Schlacke untersucht. Es wird festgestellt, daß bei niedrigem P-Geh. der Schlacke u. des Bades sich für eine bestimmte Temp. ein bestimmtes Gleichgewicht einstellt. Mit steigender Temp. verschiebt sich das Gleichgewicht P2O5/P zu niedrigeren Werten, d. h. die Entphosphorung des Bades geht mit steigender Temp. zurück. Auch ein Zusatz von SiO. zur Schlacke bedingt eine Verschiebung des  $P_2O_5/P$ -Gleichgewichtes zu niedrigeren Werten. Bzgl. des Mn-Geh. des Stahles zeigt sich, daß bei gleich bleibender Schlackenzus. ein höherer Mn-Geh. des Bades auch einen höheren P-Geh. desselben zur Folge hat. Bei Mn-freiem Stahl wird das P2O5/P-Verhaltnis durch Kalkzusatz zur Schmelze erhöht: ein höherer Si-Geh. der Schlacke verringert allerdings diesen Einfluß des Kalks. Auf Grund samtlicher Ergebnisse wird ein Diagramm zusammengestellt, auf Grund dessen bei gegebener Zus. der Schlacke der P-Geh. des Stahles theoret. bestimmt werden kann. Hinsichtlich des Temp.-Einflusses werden bei den betriebsmäßigen Verss. ahnliche Ergebnisse festgestellt wie bei den Laboratoriumsunterss., namlich, daß mit steigender Temp. die Entphosphorung gehemmt wird. Bei den betriebsmäßig vorkommenden Schlacken haben MnO u. MgO keinen Einfluß auf die P-Verteilung. Dagegen hat  $Al_2O_3$ einen ungünstigen Einfluß u. bedingt eine Verschiebung des  $P_2O_5/P$ -Verhaltnisses zu niedrigeren Werten, d. h. eine Hemmung der Entphosphorung des Bades. (J. Iron Steel Inst. 132. 13-42. 1935. Freiberg/Sachsen.) EDENS.
- J. H. Andrew, Über gasförmige und feste Einschlüsse in Stahlblocken. Zusammenfassender Vortrag über die Art der in Stahlblocken vorkommenden Einschlüsse u. ihre Entstehung, wobei insbesondere auf die nichtmetall. Einschlüsse u. den Einfluß des Desoxydierens mit Al oder Mo eingegangen wird u. schließlich der Einfluß gel. Gase eingehender erörtert wird. (Iron Steel Ind. Brit. Foundryman 9. 149-51. Jan. 1936.)

S. Steinberg und V. Sjusin, Über die Umwandlung des Austenits in hochchromhaltigen Stählen. (Techn. Physics USSR. 1. 376-85. 1935. - C. 1935. I. 3035.) EDENS.

8. Steinberg, Über die Umwandlung des Austenits und Theorie der Stahlhärtung. (Vgl. C. 1935. I. 3035.) An Hand der einschlägigen Literatur (21 Schrifttumsangaben) werden die 3 Umwandlungsstufen beim Abschrecken von Stahl besprochen, ferner wird

der heutige Stand der Erkenntnis über die Vorgänge bei der Stahlhärtung erörtert. (Techn. Physics USSR. 1. 591—603. 1935. Sverdlovsk, Ural Sect. Acad. Sci. USSR.)

EDENS.

C. H. M. Jenkins, Über das Verhalten von niedriggekohlten Stahl bei Dauerstandversuchen bei 300°. Teil II. Versuche über Spannungsanhäufungen an gekerbten und gebohrten Proben. Ausführliche Wiedergabe der C. 1936. I. 1300 referierten Arbeit. (J. Iron Steel Inst. 132. 281—89. 1935. Nat. Phys. Lab.)

Friedrich Körber und Max Hempel, Einfluß von Recken und Altern auf das Verhalten von Stahl bei der Schwingungsbeanspruchung. An zwei C-Stahlen mit 0,020/0 C u. 0,39%, C, von denen der erstere eine hohe Alterungsempfindlichkeit besaß, wird der Einfluß einer therm. u. mechan. Alterung nach vorheriger Kaltverformung um 5 bzw. 10% auf die stat. Festigkeitswerte, die Kerbzähigkeit, die Wechselfestigkeit bei Biegungs- u. Zug-Druckbeanspruchung sowie auf die Veränderung der Werkstoffdampfung untersucht, wobei die Verss. durch metallograph. u. rontgenograph. Prufungen erganzt werden. Es zeigt sich, daß eine 5- bzw. 10% ig. Kaltverformung ohne Alterungsbehandlung eine beträchtliche Abnahme der Kerbzähigkeit bewirkt, ferner daß die therm. Alterung die Kerbzähigkeit noch weiter herabsetzt. Die Kerbzähigkeit der durch Wechselbeanspruchung gealterten Proben erreicht für beide Verformungsgrade annähernd denselben Wert wie bei den Proben des kaltverformten, ungealterten Zustandes, woraus geschlossen wird, daß die Wrkgg. einer therm. bzw. mechan. Alterung von kaltverformten Stählen auf verschiedene Ursachen zurückzuführen sind. Die Werte von Zugfestigkeit, Streckgrenze u. Dauerfestigkeit werden durch verschiedene Alterungsbehandlungen nach der Kaltverformung verschiedenartig beeinflußt. Hinsichtlich der Dampfung wird festgestellt, daß für beide Werkstoffe die stabile Dampfung der 5% kaltverformten u. therm. gealterten Proben geringer ist als die der mechan. gealterten; nach einer 10% ig. Kaltverformung wird eine Umkehrung der Verhältnisse beobachtet. Hinsichtlich der Rontgenunterss. ergibt sich, daß die Linienbreite mit dem Grad der Kaltverformung (ohne Schwingungsbeanspruchung) zunimmt. Für die  $5^{\circ}/_{0}$  kaltververformten, verschieden gealterten Proben ist keine eindeutige Änderung der Linienbreiten festzustellen; bei den 10% kaltverformten, ungealterten u. therm. gealterten Proben nimmt die Linienschärfe mit der Schwingungsbeanspruchung zu. (Mitt. Kaiser-Wilh.-Inst. Eisenforschg. Düsseldorf 17. 247-57. 1935.)

Eric W. Fell, Der Pioberteffekt in Eisen und weichem Stahl. Es wird über die Entstehung von Fließlinien auf der hochglanzpolierten Oberfläche einer Weicheisenzerreißprobe bei Zugbeanspruchung berichtet. Es zigt sich, daß diese Erscheinung nur bei reinem Eisen oder sehr niedriggekohltem Stahl auftritt u. wahrscheinlich eine kennzeichnende Eig. eines Krystallaggregates ist. Die Erscheinung wird nicht bei Nichteisenmetallen u. nichtmetall., festen Körpern beobachtet. Ferner tritt die Erscheinung plötzlich gleichzeitig mit dem Erreichen der Streckgrenze auf, u. zwar am Ende des Zerreißstabes an den Abrundungen, u. pflanzt sich über die ganze Meßlange fort, wobei allerdings höhere Spannungen erforderlich sind als dem Beginn der Verformung entspricht. Es wird angenommen, daß die Verformung durch ein Gleiten verschiedener Lagen übereinander stattfindet, wobei diese Lagen aus mehreren Krystalliten bestehen können. Diese Lagen lassen sich in kleinere Bereiche aufteilen, in denen der Gleitvorgang einmal konstant hinsichtlich Richtung u. Größe verlaufen kann, das andere Mal aber die Größe des Gleitvorganges je nach der Gleitrichtung verschieden sein kann. Die Resultante des Gleitvorganges verläuft nicht parallel zu der Oberfläche eines rechteckigen Probestabes. Die Verformung des gesamten Probestabes ist die Resultierende der Gleitvorgange in den einzelnen kleinen Bereichen. Die Verformung tritt durch eine Scheerbeanspruchung ein, wahrscheinlich setzt sie sich durch eine Anhäufung der Spannungen fort. (J. Iron Steel Inst. 132. 75—97. 1935. Manchester, Univ., Cambridge, St. Johns Coll.)

O. J. Horger, Über den Einfluß einer Oberflächenverformung durch Walzen auf die Dauerfestigkeit von Stahl. An einem C-Stahl mit 0,45°/0 C wird der Einfluß einer oberflächlichen Kaltverformung ohne merkliche Querschnittsverminderung auf die Dauerfestigkeit untersucht, wobei die Verss. durch Bestst. der Härte sowie der Festigkeit des kaltverformten Werkstoffs ergänzt werden. Es zeigt sich, daß die Dauerfestigkeit des Werkstoffs um 24—32°/0 erhöht wird, ferner daß das Profil der Walzen keinen merkbaren Einfluß auf diese Erhöhung der Dauerfestigkeit hat. Unterss. über die Oberflächenbeschaffenheit nach der Kaltverformung ergeben, daß die Entstehung von Ungleichmäßigkeiten auf der Oberfläche durch geeignete Wahl der Voreilgeschwindig-

keit beeinflußt werden kann. Durch eine 1-std. Glühbehandlung bei 274° nach der Kaltverformung läßt sich die Dauerfestigkeit um weitere 6°/0 erhöhen. Ein Kaltrecken der kaltverformten Proben durch Zugbeanspruchung hat eine Erhöhung der Dauerfestigkeit um 35°/0 zur Folge, während das oberflächliche Verformen vorher kaltverformter Stähle nicht die Steigerung der Dauerfestigkeit zur Folge hat wie dies beim oberflächlichen Verformen geglühter Proben der Fall ist. (J. appl. Mechanics 2. 128—36. Dez. 1935.)

W. E. Goodrich, Über das Eindringen von geschmolzenem Weißmetall in Stähle, die einer Belastung ausgesetzt sind. Es wird über das Eindringen von geschmolzenem Weißmetall in verschiedene Stahlsorten, die einer Belastung ausgesetzt sind, berichtet. Dabei wird der Einfluß der Temp., der Belastungsgeschwindigkeit, der chem. Zus., Festigkeitseigg. u. des Gefüges der Stahle untersucht. Es zeigt sich, daß das Eindringen nur stattfindet bei Zugbeanspruchungen u. daß dieses Eindringen mit zunehmender Temp. u. abnehmender Belastungsgeschwindigkeit zunimmt. Die Verss. an C- (0,23—0,4%), Ni- (0,43—1,2), Ni-Cr- (3,41—3,71%) Ni, 0,22—1,11% Cr), Ni-Cr- Mo- (1,55—3,96%) Ni, 0,11—1,36% Cr, 0,05—0,64% Mo) u. austenit. (9,26% Ni, 7,34% Mn), 4,12% Cr, 0,63% Mo, 0,48% W) Stählen, die bei 250 u. 350% durchgeführt werden, ergeben, daß aus den stat. Festigkeitseigg. nicht geschlossen werden kann auf das Verh. hinsichtlich des Eindringens des Weißmetalls. Der Haupteinfluß liegt in der Gefügeausbldg. Bei den C- u. Ni-Stählen ist die Ggw. von Ferrit bei 250% vorteilhaft, bei 350% dagegen ohne merklichen Einfluß. Auch bei den Ni-Cr- u. Ni-Cr-Mo-Stählen ist die Ggw. des Ferrits bei der niedrigeren Temp. von Vorteil, während bei der höheren Temp. ein Optimum der Ferritmenge vorliegt. Wird dieses Optimum überschritten, so wird der Widerstand der betreffenden legierten Stähle gegen das Eindringen herabgesetzt. Ein Ni-Cr-Stahl, dessen Gefüge aus sehr feinkörnigem Sorbit mit geringen Ferritmengen bestand, zeigte einen besonders guten Widerstand. Hinsichtlich der Korngröße ergibt sieh, daß feines Korn besonders bei 250% von Vorteil ist. Eine Beziehung zwischen der Anlaßsprödigkeit u. dem Widerstand gegen das Eindringen des Weißmetalls scheint nicht zu bestehen. (J. Iron Steel Inst. 132, 43—64, 1935. Sheffield.)

Garnet P. Phillips, Über die Kerbzähigkeit und andere mechanische Eigenschaften von legiertem grauem Gußeisen. Es wird über Kerbzähigkeitsbestst. bei einfachem u. mehrfachem Schlag an 38 Kupolofen- u. 20 Elektroofenschmelzen berichtet, denen Cr, Mo, Ni, Cu u. Ti zugesetzt wird. Diese Bestst. werden ergänzt durch Ermittlung der Härte, Biegefestigkeit, Durchbiegung u. Biegearbeit, ferner der Zerreißfestigkeit, des Druckmoduls u. des Elastizitätsmoduls, sowie der Schlagfestigkeit durch Veränderung der Fallhöhe. Es zeigt sich, daß von den grauen Gußeisensorten die hoch C- u. Ni + Mo-haltigen Sorten besonders bei Cr-Zusatz gute Kerbzähigkeitswerte aufweisen. Die größte Kerbzähigkeit läßt sich erzielen durch Tempern von weißen Gußeisensorten. Austenit. Gußeisen mit einer niedrigen Härte besitzt ebenfalls eine hohe Kerbzähigkeit. Weiterhin wird festgestellt, daß die Biegearbeit beim Biegevers. ziemlich gut mit den Ergebnissen hinsichtlich der Kerbzähigkeit übereinstimmt. Insbesondere scheint die Kerbzähigkeit bei einmaligem Schlag an bearbeiteten Proben besser mit der Biegearbeit beim Biegevers. übereinzustimmen als die Schlagfestigkeit bei wiederholtem Schlag an unbearbeiteten Proben. (Trans. Amer. Foundrymen's Ass. 6. 125—50. Dez. 1935. Chicago, Ill., Inst. Harvester Co.)

O. Hengstenberg und E. Houdremont, Einfluß des Herstellungsverfahrens und der Analysenschwankungen auf die Härtegrenzen und die Härtetiefe einiger schwachlegierter Stähle. Es wird über Unterss. an 3 schwach legierten (CrNiMo, Ni, Si) Stählen über die Abhängigkeit der Härtegrenze u. Härtetiefe voneinander sowie über die Einflüsse verschiedener Faktoren auf diese beiden Größen berichtet. Dabei wird festgestellt, daß teinverteilte Einschlüsse die Härtegrenzen erweitern, während einzelne Legierungsbestandteile, wie Cr u. Mo, die Härtegrenzen einengen u. die Härtetiefe vergrößern, andere Legierungsbestandteile hingegen, wie Si u. Ni, die Härtegrenzen erweitern u. gleichzeitig die Härtetiefe vergrößern. Dabei überwiegen die beiden ersten Einflüsse, so daß in den meisten Fällen ein kleiner Härtebereich einer starken Durchhärtung entsprach. Die Unterss. bestätigen die bisher festgestellten Zusammenhänge zwischen der durch starkes Austenitkornwachstum hervorgerufenen Überhitzungsempfindlichkeit u. geringer Härtetiefe. (Techn. Mitt. Krupp 3. 189—95. Nov. 1935.)

R. H. Greaves, Die mechanischen Eigenschaften von niedriglegierten Nickelstählen, die außerdem noch Mangan enthalten. An Stählen mit 0,3—0,4% C, 0,5—2% Ni, 0,7 bis 1,35% Mn sollte festgestellt werden, ob bei den üblichen Ni-Stählen ein Teil des Ni

durch Mn ersetzt werden kann. Die Stähle sind teilweise bei Tempp, zwischen 740 u. 860° normalisiert, teils von 820-1000° in Öl gehärtet u. nachträglich auch angelassen, teils von 850° in W. abgeschreckt u. nachträglich auch angelassen worden. Es wird festgestellt, daß die Stähle mit  $0.35^{\circ}/_{0}$  C,  $1^{\circ}/_{0}$  Mn,  $1-1.5^{\circ}/_{0}$  Ni im normalisierten Zustand bessere Eigg. (Zugfestigkeitseigg., Brinellhärte, Kerbzähigkeit) besitzen als die bisher üblichen Stähle mit 30/0 Ni u. 1,40/0 Mn, bzw. als die Si-Mn-Stähle mit hoher Elastizitätsgrenze. Allerdings härten die untersuchten Stähle bei Querschnitten von etwa 18 mm an aufwärts bei der Ölabschreekung nicht völlig durch, jedoch entsprechen die Eigg, der ölgehärteten Stähle denjenigen der Stähle mit 3-4% Ni u. niedrigem Mn-Geh. In W. härten alle untersuchten Stähle völlig durch. Um die Querschnittsempfindlichkeit dieser Stähle bei der Härtung in Öl zu vermeiden, genügt eine Erhöhung des Mn-Geh. auf  $1.35^{\circ}/_{\circ}$  u. des Ni-Geh. auf  $2^{\circ}/_{\circ}$ , wodurch die Festigkeitseige auch verbessert werden, ohne daß die Zähigkeit verloren geht. Enthalten die Stähle höhere Mn- oder Ni-Gehh., so neigen sie zur Anlaßsprödigkeit. Zusammenfassend wird festgestellt, daß die Verwendung ölgehärteter u. angelassener Stahle mit 0,35-0,4% C, 1-1.30/n Mn, 10/n Ni an Stelle der ublichen 30/n Ni-Stahle sehr zu empfehlen sind. Werden sehr hohe Kerbzähigkeitswerte gefordert, bzw. liegen große Querschnitte vor, so ist es empfehlenswert, den C-Geh. auf 0.3°/<sub>0</sub> zu verringern u. den Ni-Geh. auf 1,5 bis 2°/<sub>0</sub> zu erhöhen. (J. Iron Steel Inst. 132. 99—116. 1935. Woolwich, Res. Dept.)

- J. Laissus, Zementation von Eisen und Eisenlegierungen mit Beryllium. Betrachtung des Fe-Be-Diagramms. Bei den Verss. wurden Fe-Proben mit 0,01, 0,12, 0.36 u. 0.90 C, sowie ferner mit 0,02-0,24% Si, 0,45-0,67% Mn, 0,003-0,011% S u. 0,017-0,042% P auf dem Wege der Diffusion an Be angereichert, wobei entweder Be von 98% Reinheit, sowie Rest Cu, Al, Si, Na, Cu, Oo oder eine Fe-Be-Legierung mit  $80^{\circ}/_{0}$  Be verwandt wurde. Die Zementationstempp, betrugen 800, 900, 1000, 1100 u. bei der Fe-Be-Legierung noch 1150° bei einer Einw.-Dauer von 2,5, 5 u. 10 Stdn. Die mit Be angereicherten Proben wurden auf Harte, Widerstand gegen oxydierende Einflüsse bei hohen Tempp. u. auf Korrosionsbeständigkeit untersucht. Theoret, Unters, des Diffusionsvorganges von Be in Elektrolyteisen. Es wurden eine Zone aus fester Lsg. (Fe-Be), eine Zone aus fester Lsg. mit Eutektikum, eine eutekt. Zone, sowie eine an Fe-Be-reiche übereutekt. Zone beobachtet. Die Gesamtdicke der zementierten Schicht nahm mit der Behandlungstemp., besonders von 1000° an. zu, ebenso mit der Dauer der Behandlung. Die gleiche Dicke der zementierten Schicht wurde ebenfalls bei der Zementation der C-haltigen Stahle erreicht. Hierbei wurden folgende Zonen festgestellt: Eine Zone der fortschreitenden Perlitabnahme, eine vollkommen entkohlte Zone, eine Zone der festen Lsg. von Fe-C-Be, eine untereutekt.. eine eutekt. u. eine übereutekt. Zone. Die Oberflächenhärte der mit Be angereicherten Proben wurde wesentlich gesteigert u. zwar bei Elektrolyteisen von 138 auf 318 Brinell-Vickers-Einheiten u. bei einem Stahl mit 0.9% C von 250 auf 1267 Brinell-Vickers Einheiten, jeweils nach einer 10-stdg. Zementation bei 1100°. Bei den mit Be angereicherten Proben nimmt der Widerstand gegen oxydierende Einflüsse bei Tempp. von 700-1000° gegenüber den nicht zementierten Proben ab, jedoch besaßen die zementierten Proben eine ausgezeichnete Korrosionsbeständigkeit gegen Salze, Alkalien, organ. u. anorgan. Sauren. (Rev. Metallurgie \$2. 293—301. 351—60. 401—22. 1935.) HOCHSTEIN.
- W. Jellinghaus. Zur Kenntnis des Zweistoffsystems Eisen-Tantal. Gekürzte Wiedergabe der C. 1936. I. 422 referierten Arbeit. (Techn. Mitt. Krupp 3. 214—15. Nov. 1935.)
- R. Pospišil, Über die Verwendung der rostfreien Stähle in der chemischen Industrie-Mechan. u. physikal, Eigg., Zus. u. Umfang der Korrosionsbeständigkeit verschiedener Edelstahltypen, Anwendung bei Färbebädern, Heizschlangen, Pumpen, Behältern, Bierfässern usw. (Chem. Obzor 10. 177—84, 1935. Kladno.)

  R. K. Müller.
- E. T. Richards, Zinkreiche Spritzgußlegierungen. (Vgl. Lancaster & Berry, C. 1980, I. 3599 u. Colwell, C. 1981, I. 3050.) Überblick über die Vorteile des Zinkspritzgusses gegenüber Messingpreßguß: Billigkeit, genauere Maßhaltigkeit, längere Lebensdauer der Formen usw. Hauptklassen: 1. Spritzguß mit 5—90 n Sn. 2½ 40 c Cu, 0.2—0.03° n Al. 2. Spritzguß mit ca. 40 n Al. 30 n Cu u. bis 0.10 n Mg (Zamaklegierungen). Die technolog, Eigg, des Zn-Spritzgusses werden angegeben u. die Wichtigkeit der Verwendung reinster Ausgangsmaterialien, wie Feinzink, hervorgehoben. (Metall-Woche 1986, 62—63, 123, 15/2.)

N. S. Nikolajew, Ein Vorschlag für "Allsowjetnormen" für Kryolith und Aluminiumfluorid. (Vgl. C. 1935. II. 1437.) Normen für Kryolith u. AlF<sub>3</sub>: Definition, Klassierung, Verpackung, Markierung, Probenahme, Analysenmethode für F, Al, Na, SiO<sub>2</sub> u. SO<sub>4</sub>. (Leichtmetalle [russ.: Legkie Metally] 4. Nr. 8. 50—54. 1935.) JUNGER.

B. I. Iwanow und B. N. Maximenko, Verbrennung des Kohlenstoffs des Schaumes durch den Luftsauerstoff. Vorschlag, den C des Schaumes (bei der elektrolyt. Al-Gewinnung) durch eine Behandlung im Drehrohr bei 700—800° zu verbrennen; ein Schmelzen der Beschickung tritt dabei nicht ein; die Verbrennung des C erfolgt fast quantitativ. (Leichtmetalle [russ.: Legkie Metally] 4. Nr. 5. 14—18. 1935.) JUNGER.

E. Raub, Mängel bei der Silberblechherstellung. III. Die durch unrichtige Gießbedingungen verursachten Fehler werden erörtert. (Mitt. Forsch.-Inst. Probieramtes Edelmetalle Staatl. Höheren Fachschule Schwäb. Gmünd. 9. 69—75. Okt. 1935.) Kutz.

I. U. Martyntschenko, Analyse des "Bandrat"-Babbittmetalles. Zur Analyse des Babbittmetalles "Bandrat" (Sn, Sb, Cu, Pb, As, Cd) wird vom Vf. folgendes Verf. vorgeschlagen: Die Probe wird in HNO3 gel., HNO3 auf dem Sandbad abgedampft, Nd. (Sn u. Sb) mit sd. h. W. aufgenommen, gekocht, filtriert, gewaschen u. nach dem Glühen die Summe der Sn- u. Sb-Oxyde bestimmt. Aus dem Filtrat wird Pb mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gefällt. Im Filtrat wird elektrolyt. zuerst Cu bei 0,4 Amp. u. dann auf dieselbe Elektrode Cd bei 1,5 Amp. unter tropfenweisem Zugeben von 15% in NaOH-Lsg. abgeschieden, ohne Stromunterbrechung die Kathode gewaschen u. die Gewichtszunahme bestimmt. Nd. wird von der Elektrode mit HNO3 abgel. u. Cu bei 1,2 Amp. abgeschieden. Cd wird dann aus der Differenz bestimmt. Aus der Lsg. wird nach der Cu + Cd-Abscheidung Zn in alkal. Lsg. bei 1,5 Amp. auf die mit Cu-Nd. bedeckte Elektrode abgeschieden. As wird in einer besonderen Einwaage durch Dest. von AsCl3 u. nachfolgender Titration mit J2 in Dicarbonatlsg. bestimmt. Einzelheiten im Original. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] 3. 660—61.)

A. Nadai und C. W. Mac Gregor, Über den Einfluß von Kerben und über das Ahnlichkeitsgesetz bei der Werkstoffprüfung. Im ersten Teil der Arbeit werden theoret. Betrachtungen angestellt über den Einfluß von Spannungsspitzen an Kerben, ferner von Probenabmessungen u. geometr. Ahnlichkeiten, schließlich der Prüfgeschwindigkeit auf die Ergebnisse des Zerreißvers. Im zweiten Teil der Arbeit wird über Zerreißvers. an gekerbten Probestäben aus Stahl u. Aluminium berichtet, wobei insbesondere der Einfluß der plast. Verformung berücksichtigt wird. (Proc. Amer. Soc. Test. Mater. 34. Part II. 216—28. East Pittsburgh, Pa., Westinghouse Electric Mfg. Co.) EDENS.

A. Thum, Zusammenwirken der technischen Physik mit Werkstoff- und Festigkeits-

A. Thum, Zusammenwirken der technischen Physik mit Werkstoff- und Festigkeitsforschung zu neuen Konstruktionslehren im Maschinenbau. Es wird darauf hingewiesen, daß es bei Vorhandensein von Kerbwrkgg. unzulässig ist, der Konstruktion die Berechnungsmethoden der klass. Mechanik zugrunde zu legen, da hierbei die Annahme der gleichmäßigen Spannungsverteilung nicht mehr zutrifft. Vf. geht auf die Möglichkeit der Analogieschlüsse zu Strömungsvorgängen ein, um Aufzeichnungen der Spannungslinienfelder in Konstruktionsteilen zu erhalten. An Hand von Beispielen wird ausgeführt, wie solche Spannungslinienfelder aufgezeichnet werden können u. u. wie an Stellen der Spannungslinienanhäufung diese durch konstruktive Maßnahmen vermindert werden kann. Schließlich wird auf das Studium des Dauerbruches zur Erkennung der Größe u. Ursache von Überspannungen eingegangen, wobei es gelingt, den Zusammenhang zwischen Dauerbruchansatz, Dauerbruchweg u. Spannungslinienfeld aufzufinden. (Z. techn. Physik 16. 554—61. 1935. Darmstadt.) Edens.

W. Spāth, Praktische Versuche an einem Werkstoffmodell. Vf. geht zunächst auf sein Modell zur Nachahmung der Vorgänge in belasteten Werkstoffen ein u. berichtet dann über die Ergebnisse von Belastungsverss. während eines Dauerstandvers. Die Nachwirkungserscheinungen werden an Hand des Modells erklärt. Weiterhin wird über Verss. zur Zerreißprüfung berichtet, wobei die Unterss. einmal ohne Querverschiebung, das andere Mal mit plötzlich einsetzender bzw. mit allmählich einsetzender Querverschiebung durchgeführt werden. Schließlich wird der Einfluß einer mehrfach wiederholten Belastung untersucht. Auch hier ermöglicht das Modell die Nachahmung einer Anzahl von bekannten Werkstoffeigg., wie Bauschingereffekt, Dämpfungsabnahme bei wiederholter Belastung, Verfestigung, Erhöhung des Elastizitätsmoduls. Aus den Verss. geht ferner hervor, daß die durch Übereinkommen festgelegten Dehngrenzen, wie Elastizitätsgrenze, Proportionalitätsgrenze u. Streckgrenze, in keiner klaren Beziehung zur Dauerfestigkeit stehen können. (Z. techn. Physik 16. 539—44. 1935. Wuppertal.)

Werner Lueg und Anton Pomp, Erfahrungen mit dem Walzendruckprüfer "Pasopos". Es wird ein neuer Walzendruckprüfer beschrieben, der die beim Walzen eintretende Verschiebung des untersten Punktes des Walzenballens der Unterwalze eines Walzgerüstes mißt. Weiterhin wird über Vergleiche dieses Verf. mit einer Fl.-Druckmeßvorr. berichtet, wobei die Verss. mit Hartgußwalzen in Gleitlagern u. gehärteten Cr-Stahlwalzen in Walzlagern in Zweiwalzenanordnung, sowie mit gehärteten Cr-Stahlwalzen in Vierwalzenanordnung durchgeführt werden. (Mitt. Kaiser Wilh.-Inst. Eisenforschg. Düsseldorf 17. 213—18. 1935.)

Franz Wever, Röntgentechnik in der Metallindustrie. An Hand ausgewählter Beispiele wird gezeigt, daß die Röntgenprüfung (Durchstrahlung) längst über den Zustand einer bloßen bildmäßigen Beschreibung hinausgewachsen ist, u. daß sie durchaus zuverlässige, zahlen mäßige Angaben über den Gütezustand eines Werkstückes zu vermitteln vermag. Die Beispiele sind den Arbeiten von Tofaute (C. 1935. II. 1948), Wallmann (C. 1935. I. 1116) u. a. entnommen. (TZ prakt. Metallbearbeitg. 45. 457—59. 513—15. 1935. Düsseldorf.)

E. Block und H. Menke, Röntgenuntersuchungen in Bergbaubetrieben. Die Nützlichkeit der Durchstrahlungsverff. wird an einigen Beispielen erläutert: Prüfung von Schmelzschweißnähten u. Stahlgußpuffern. (Glückauf 72. 87—90. 25/1. 1936. Essen, Ausschuß f. Bergtechnik, Wärme- u. Kraftwirtschaft.)

A. Karsten, Die röntgenographische Feingefügeuntersuchung in der Gieβereipraxis. Im wesentlichen eine Beschreibung der tragbaren Kleinröntgeneinrichtung von SIEMENS. (Gieβerei 23 (N. F. 9). 57—59. 31/1. 1936. Berlin.) SKALIKS.

H. Halberstadt, Untersuchungen von Schweißnähten mit Röntgenstrahlen. Übersicht. (Elektrowarme 5. 304—06. Dez. 1935. Berlin, C. H. F. MÜLLER A.-G., Lab. f. Materialunters.)

SKALIKS.

A. Kufferath, Die röntgenographische Feinstrukturuntersuchung und ihr Wert für die Oberflächenveredelung. Kurze allgemeine Angaben u. Beschreibung des Kleinröntgenapparates von Siemens. (Oberflächentechnik 13. 15—17. 21/1. 1936. Berlin.)

A. F. Dunbar, Metallurgische Kontrolle bei der Herstellung von Blechen und Bandern aus Nichteisenmetallen. Genaue Beschreibung der in der austral. Munitionsfabrik verwendeten Werkstoffe (Messingsorten, Cu. P-Bronze, Al-Bronze, Cu-Ni, Neusilber) u. ihrer Prüfung. Analysen, Gießtempp., Daten über das Walzen, Angaben über Festigkeit u. Härte. (Metal Ind., London 47. 603—07. 630—32. 1935. Ammunition Factory of the Munitions Supply Board of Australia.)

H. Reininger, Verbesserung der Eigenschaften gespritzter Metallüberzüge durch nichtmetallische Zwischenschichten und Haftgründe. (Metallwar.-Ind. Galvano-Techn. 34. 7—9. 29—31. 51—53. 31/12. 1935. — C. 1936. I. 169.) KUTZELNIGG.

Jean Billiter. Einige Besonderheiten bei der Bildung von Metallüberzügen. Elektrolysiert man ein poliertes Pt-Blech in saurer CuSO<sub>4</sub>-Lsg. sehr kurz mit sehr geringer Stromdichte, so beobachtet man u. Mk., daß sich das Cu in der Weise abgeschieden hat, daß die Korngrenzen des Pt u. feine Streifungen, die beide vorher unsichtbar waren, abgebildet werden. — Setzt man die Elektrolyse mit schwachen Stromdichten fort, so scheidet sich das Metall vorzugsweise auf den zunächst gebildeten kleinen Kryställchen ab. Erst bei Steigerung der Stromdichte bilden sich neue Keime. — An 2 sich gegenüberstehenden Kathoden aus gebogenem u. bis auf das Ende isoliertem Ag-Draht, die durch eine Pt-Anode getrennt sind u. von denen die eine frei ist, während die andere in einem Stöpsel steckt, treten im Verlaufe der Elektrolyse von AgNO<sub>3</sub>-Lsg. Unterschiede in der Stromdichte bis zu 250/o auf, was mit der leichteren Diffusion im ersten Falle im Zusammenhang steht. (Rev. Métallurgie 32. 518—21. Nov. 1935.)

Pace, Moderne Filtrationspraxis bei der Elektroplattierung. Die dem Galvanotechniker zur Verfügung stehenden Vorr., Verff. u. Hilfsmittel werden besprochen. (Monthly Rev. Amer. Electro-Platers Soc. 22. Nr. 12. 40—48. Dez. 1935. Grand Rapids, Mich. MILLER Corp.)

KUTZELNIGG.

D. A. Cotton, Die optimale Metallkonzentration von Nickelbädern. Eingehende experimentelle Unters., deren Ergebnisse in zahlreichen Schaubildern dargestellt sind. — Ausgangslsg.: 6 Unzen (oz.)/Gallone Ni, 3 oz. NiCl<sub>2</sub>, 4 oz. H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>; während die beiden letztgenannten Bestandteile konstant gehalten wurden, wurde der Gesamt-Ni-Geh. durch Verwendung von NiSO<sub>4</sub> zwischen 2 u. 12 oz. variiert. Bestimmt wurden für jede gegebene Zus.: IR (I = Stromstärke, R = innerer Widerstand), kathod. u. anod.

Polarisation in Abhängigkeit von der Stromdichto bei 27 u. 49°, ferner die kathod. Stromausbeute u. das Streuvermögen in Abhängigkeit vom p<sub>H</sub>-Wert. Letztero bleiben bis etwa 2,5—3 p<sub>H</sub> konstant (die Stromausbeute um 100°/<sub>0</sub>, das Streuvermögen um 30°/<sub>0</sub> nach Haring) u. fallen mit weiter abnehmendem p<sub>H</sub> stark ab. Bzgl. der Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. Vf. faßt seine Ergebnisse dahin zusammen, daß die Ni-Bäder, besonders h., höher konz. sein könnten, als es bisher üblich ist, was höhere Stromdichten u. kürzero Abscheidungszeiten ermöglichen würde. (Monthly Rev. Amer. Electro-Platers Soc. 22. Nr. 12. 6—31. 1935.) Kutzelnigg.

E. Raub und K. Bihlmaier, Die Untersuchung und Überwachung von Nickelbädern und die Analysen von Nickelbadsalzen. Der Nachweis von Fe, Zn, Cd, Cr, Mg, Na, NH,, Cl, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> u. Citronensaure in Ni-Bädern wird beschrieben. — Zu der quantitativen Analyse ist zu sagen: sind größere Mengen von Salzen der aromat. Sulfosäuren zugegen, so können Störungen bei der Best. des Ni als Ni-Dimethylglyoxim u. bei der Cl- u. SO<sub>4</sub>-Best. auftreten. (Mitt. Forsch.-Inst. Probieramtes Edelmetalle Staatl. Höheren Fachschule Schwäb. Gmünd 9. 61—69. Okt. 1935.) Kutzelnigg.

E. Raub und H. Nann, Die Untersuchung von Nickelbädern und Nickelbadsalzen. II. Die quantitative Bestimmung von Borsäure und Citronensäure. (I. vgl. vorst. Ref.) Die Titration der Borsäure ist nach elektrolyt. Abscheidung des Ni u. Zers. der NH<sub>4</sub>-Verbb. durch Kochen mit NaOH möglich. Wird zuviel NaOH zugesetzt (10-fache Menge), so erhält man infolge der hohen Salzkonz. ungenaue Werte. Es empfiehlt sich daher, nur 1—2 Äquivalente NaOH, bezogen auf NH<sub>4</sub>, zu verwenden. — Citronensäure ist nur dann ohne merklichen Einfluß auf das Analysenergebnis, wenn ihre Menge 30% der Borsäure nicht übersteigt. Bei Ggw. von 100% Citronensäure sind die Werte um 6—7% zu hoch. In diesem Falle muß sie zuvor durch Oxydation mit KClO<sub>3</sub> u. HCl zerstört werden. — Zur Best. der Citronensäure in Ni-Bädern bewährt sieh das Verf. von Kogan-Bartels-Vinke (vgl. C. 1935. II. 3413), das genau beschrieben wird. (Oxydation der Citronensäure durch KMnO<sub>4</sub> in essigsaurer Lsg. zu Aceton u. dessen jodometr. Best.) (Mitt. Forsch.-Inst. Probieramtes Edelmetalle Staatl. Höheren Fachschule Schwäb. Gmünd 9. 77—85. Nov./Dez. 1935.)

R. J. Piersol, Blätterige Chromüberzüge. Durch wiederholt unterbrochene Verchromung werden harte Cr-Überzüge von blätterigem Aufbau erhalten, die der Abnutzung gut widerstehen. Beispiel: Bei einer Gesamtabscheidungszeit von 10 Min. 20-mal 30 Sek. Metallabscheidung u. je 30 Sek. Unterbrechung. (Metal Clean. Finish. 7. 587—90. Dez. 1935.)

August Eyspamer, Die Geschichte der galvanischen Verzinnung. Vf. referiert über die gesamte Zeitschrift-, Buch- u. Patentliteratur auf dem Gebiete der galvan. Verzinnung einschließlich der Sn-Abscheidung ohne äußere Stromquelle. (Monthly Rev. Amer. Electro-Platers Soc. 23. Nr. 1. 25—37. Jan. 1936. St. Louis, Missouri, Washington Univ.)

Bruce Chalmers und W. D. Jones, Streifungen auf Zinnüberzügen auf Kupfer-(Metal Ind., London 47. 627—29. 635. 27/12. 1935. — C. 1936. I. 1100.) KUTZELNIGG.

Wallace G. Imhoff, Die Bildung und Überwachung der Krystallflitter auf feuerverzinktem Eisen. VII. (VI. vgl. C. 1935. II. 3973.) Die günstige Wrkg. von Al-Zugaben besteht hauptsächlich in der Unterdrückung der Oberflächenoxydation des Bades, wodurch zugleich die Ausbildung von schonen u. glänzenden Krystallflittern begünstigt wird ("Block Spangle"). — Al wird oft in Form seiner Legierung mit 98% Zn zugesetzt ("Brilliant Metal Flux"). (Metal Clean. Finish. 7. 595—98. Dez. 1935.) KUTZELNIGG.

- A. R. Matthis, Betrachtungen über die Prüfung von verzinkten Stahldrühten. Mitteilung der Ergebnisse der mechan. Prüfung (Zugfestigkeit), der mkr. Unters., der Best. der Zn-Auflage auf chem. Wege (SbCl<sub>3</sub>-haltige HCl) u. eingehende Erörterung der Fehlerquellen der Preece-Probe (wiederholtes Tauchen des Drahtes in CuSO<sub>4</sub>-Lsg.; Probe auf Gleichmäßigkeit des Überzuges!) auf Grund von zahlreichen experimentellen Werten. Vorschläge zur Abänderung dieses Prüfverf. Zusammenstellung des Verh. von Fe, Zn u. Fe-Zn gegen verd., anorgan. u. organ. Säuren, gegen Lsgg. von KCNS, K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>8</sub>, NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> u. Tannin-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. (Quatorz. Congr. Chim. ind. Paris 1934. Commun. 2. 25 Seiten. 1935.)
- E. T. Gill und R. Goodacre, Über die Dauerfestigkeitseigenschaften von patentiertem Stahldraht. II. Einfluβ einer Wärmebehandlung bei niedrigen Temperaturen. Ausführliche Wiedergabe der C. 1936. I. 421 referierten Arbeit. (J. Iron Steel Inst. 132. 143—77. 1935. Musselburgh.)

P. Beljajew und J. Birman, Elektrolytische Verbleiung von chemischen Apparaturen. Als Bad für die elektrolyt. Verbleiung wird folgende Lsg. empfohlen: 87—261 g PbSiF<sub>6</sub>, 18—72 g H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>, 5 g H<sub>2</sub>BO<sub>3</sub>, 1—2 g Tischlerleim (im Liter). Die Elektrolyse wird bei Zimmertemp. mit einer Stromdichte von 1—3 Amp./qdm ausgeführt. Statt PbSiF<sub>6</sub> u. H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> kann man auch z. B. 250 g H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> + 34 g Bleiglätte verwenden. Die aufzutragende Schichtstärke richtet sich nach dem Verwendungszweck: für stark korrodicrende Reagenzien 1—2 mm, für die Erhöhung der Beständigkeit des Fe gegenüber Luft, Ölen oder neutralen Stoffen genügt schon eine Schichtdicke von 0,003—0,01 mm. Zu verbleiende Rohre werden zweckmäßig waagerecht in das Bad eingehängt. (Chimstroi [russ.: Chimstroi] 7. 426—28. 1935. Moskau, Karpow-Inst.) R. K. Müller.

[russ.: Chimstroi] 7. 426—28. 1935. Moskau, Karpow-Inst.) R. K. MÜLLER. Ernst Greger, Aus der Praxis des homogenen Verbleiens. Von Lichtbildern unterstützte Beschreibung des Auskleidens von App. mit Blei. Damit das geschmolzene Pb auf dem Fe haftet, muß dieses gut abgebeizt u. dann dünn verzinnt werden (Verreiben des geschmolzenen Sn mit Asbestwolle). Die Pb-Schicht wird im allgemeinen 3—4 mm diek gewählt, kann aber auch 10 mm betragen. (Apparatebau 48. 23—25. 31/1. 1936.)

W. A. Koehler, Vergoldungsverfahren. Verschiedene Vorschriften für das Ansetzen von Goldbädern. (Metal Clean. Finish. 7. 591—93. Dez. 1935. West Virginia Univ., Eng. Dept.)

KUTZELNIGG.

Alexandre Glazunov, Ein neues Verfahren zur Bestimmung der Güte von Metallüberzügen. Das mit einem edleren Überzug versehene Metall wird in der Lsg. eines
Reagens anod. aufgelöst, das nur mit dem Grundmetall unter Bldg. einer gefärbten
Verb. reagiert. Sind die Oberfläche des Vers.-Stückes, die Zeit bis zum Auftreten
der Färbung u. die Stromdichte bekannt, so kann die Dicke des Überzuges an der Stelle,
wo sie am geringsten ist, berechnet werden. — Für Au auf Sn eignet sich Phosphormolybdänsäure (blaue Flecken), für Au oder Ag auf CuK<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>, für Cu auf Fe Dimethylglyoxim (dunkelrote Färbung). (Quatorz. Congr. Chim. ind. Paris 1934. Commun. 1. 4 Seiten. 1935.)

L. C. Bannister, Die Prüfung von elektrolytisch abgeschiedenen Überzügen. Krit. Betrachtungen, die zu dem Schlusse führen, daß bei der Bewertung der Überzüge in erster Linie eine entsprechende Mindestdicke maßgebend sein soll. (Metal Clean. Finish. 7. 539—42. 545—46. Nov. 1935.)

KUTZELNIGG.

C. E. Heussner, Die mikroskopische Vermessung von Metallüberzügen. Die Schnitte werden an solchen Stellen gelegt, wo die geringste Niederschlagsdicke zu erwarten ist, wobei man sich einer Bandsäge bedient. Zum Zwecke des Schleifens u. Polierens werden sie in geeigneten Klammern eingespannt. Die Messung erfolgt am besten bei etwa 500-facher Vergrößerung. — Man erhält auf diese Art im allgemeinen ein wenig höhere Werte als durch chem. Analyse (Schnittführung nicht ganz senkrecht!). — Die Arbeit enthält einige typ. Schliffbilder u. Zusammenstellungen gemessener Werte. (Monthly Rev. Amer. Electro-Platers Soc. 23. Nr. 1. 5—20. Jan. 1936.) Kutzelnige.

A. G. C. Gwyer und N. D. Pullen, Oxydhaute auf Aluminium und seinen Legierungen, ihre Erzeugung und ihre Eigenschaften. Das mkr. Studium der Querschnitte zeigt, daß 3 verschiedene Verf. der anod. Oxydation (Chromsaure, Oxalsaure, Schwefelsaure) bei Al-Cu-Legierungen auch verschieden beschaffene Oxydfilme ergeben. 1. CrO<sub>3</sub>-Verf.: Al mit 3 u. 6% Cu gibt einen dunnen, unregelmäßigen Film; Warmebehandlung der Legierung bei 510% ist von gunstigem Einfluß. Auf Al mit 9 u. 12% Cu bildet sich wenig oder gar kein Film, während das Cu in tieferen Schichten angegriffen wird. Warmebehandlung ist ohne Einfluß. - 2. Oxalsaureverf .: Die Oxydfilme sind weit dicker u. gleichmaßiger. Auch die Legierung mit 120% laßt sich ohne weiteres anod, behandeln. Warmebehandlung erhöht bei den niedrigprozentigen Legierungen die Dicke u. Gleichmäßigkeit, vermindert sie aber bei den hochprozentigen. 3. H.SO. Verf.: Legierungen mit 3 u. 60 , Cu geben gute Filme, bei 9 u. 120 , Cu Tendenz zum Angriff im Inneren. - Arbeitsbedingungen u. gemessene Dicken sind in einer Tabelle zusammengestellt, zahlreiche Lichtbilder. - Im Falle einer Legierung mit 13", Zn war der Stromverbrauch mit Chrom- oder Schwefelsaure etwa gleich, mit Oxalsaure aber 5 mal so hoch. Dementsprechend ist die Filmdicke in den 3 Fällen außerordentlich verschieden. Die auf Al-Si-Legierungen entstehenden braunen bis schwarzen Filme enthalten freies Si in Form von Krystallen. (Rev. Metallurgie 32. 658-67. Dez. 1935. British Aluminium Comp.) KUTZELNIGG.

G. C. Romig, Ein neues Rostschutzverfahren, das dem Verbiegen standhält. Wird Fe-Blech vor dem Lackieren dem "Cromodizing" genannten Verf. unterworfen, so rostet es auch nach dem Verbiegen nicht, da die dünne Schutzschicht mechan. Beanspruchung gut widersteht. Hauptanwendungsgebiet: Autobestandteile. — Abbildungen zeigen den starken Unterschied des Verh. der behandelten u. unbehandelten Bleche bei der Salzsprühprobe. (Metal Clean. Finish. 7. 553—56. 559—60. Nov. 1935. Ambler, Pa., Am. Chem. Paint Co.)

Harry Mac Fayden, Metallfürben. Verschiedene Rezepte aus der Praxis der Metalloberflächenbehandlung. (Verzinnen u. Verkupfern ohne äußeren Strom, Lackieren von verzinktem Fe, Vernickeln von Weißblech usw.) (Monthly Rev. Amer. Electro-Platers Soc. 22. Nr. 11. 13—19. Nov. 1935.)

KUTZELNIGG.

Fred B. Jacobs, Die Verwendung von Hilfsvorrichtungen beim Polieren. Beschreibung von Haltevorrichtungen, die sich beim Polieren von Nahmaschinenbestandteilen, das von Hand aus erfolgen muß, bewährten. (Metal Clean. Finish. 7. 543—45. Nov. 1935.)

KUTZELNIGG.

A. J. Gopius, Die Korrosion der Bleikabelumhüllungen. Überblick auf Grund der Literatur. (Russ.-dtsch. Nachr. Wiss. Techn. [russ.: Russko-germanski Westnik Nauki i Techniki] 1935. Nr. 8. 26—34.)
R. K. MÜLLER.

American Smelting and Refining Co., New York, übert. von: Edward P. Fleming, Salt Lake City, Utah, V. St. A., Schweberöstverfahren, bei dem die Erze mit einem Teil der benötigten Röstluft tangential in den oberen Teil eines erhitzten Ofenraumes mit kreisförmigem Querschnitt eingeblasen werden, während der Rest der Röstluft am Boden des Raumes eingeführt wird u. die Abgase in der Mitte des Raumes durch ein von oben her eingeführtes Rohr abgeleitet werden, das an seinem unteren Ende Prallbleche besitzt, um die Gasbewegung abzubremsen (vgl. E. P. 413 134; C. 1934. II. 3042). Zur Erzielung einer besseren Trennung von Festteilchen u. Gasen umgibt man das Rohr mit einem nach unten zu kon. erweiterten Mantel, so daß die Gase u. Schwebeteilchen gezwungen werden, am Rande des Ofenraumes entlang zu streichen. Hierdurch wird eine Verstärkung der Schleuderwrkg. auf die Festteilchen erreicht, so daß diese nach außen wandern u. am Ofenrand niederfallen. Von hier aus werden sie mittels eines Rührwerkes zu Mitte befördert u. ausgetragen. Dabei findet gleichzeitig eine Fertigröstung statt. (A. P. 2026 622 vom 31/1. 1934, ausg. 7/1. 1936.)

Karl Koller und Sigmund Galócsy, Budapest, Verhütten eisenhaltiger Erze im Hochofen. Man führt einen Teil des erforderlichen C u. des O<sub>2</sub> in Form einer h. Gasmischung (Flamme) ein, die in einem mit dem Hochofen organ. zusammenhängenden primären Verbrennungsraum durch Behandeln von beliebigem Brennstoff mit k. oder vorgewärmter Luft, O<sub>2</sub> oder an O<sub>2</sub> angereicherter Luft erhalten worden ist. Man kann in den Hochofen außerdem überschüssige Luft oder O<sub>2</sub> einführen. Die der primären Brennzone zugeführte Luft kann gemäß den Erfordernissen des Hochofens mit CO oder W.-Dampf gemischt werden. Man kann die Gichtgase des Hochofens als primären Brennstoff verwenden. Die in der primären Verbrennungsstufe auftretende Wärme wird zum Vorwärmen der Gebläseluft oder zur Erzeugung von W.-Dampf verwendet. (Ung. P. 113 654 vom 12/5. 1934, ausg. 2/1. 1936.)

Patentaktieholaget Gröndal-Ramen, Stockholm, Schmelzen von Erzen. Zu Belg. P. 353 678; C. 1931. I. 354 ist nachzutragen, daß bei Cu-haltigen Erzen man auf die Entstehung eines Kupfersteins hinarbeitet. Das beim Abrösten des Steins u. des feinkörnigen Pyritabfalls entstehende SO, wird der Gebläseluft des Schmelzofens zugesetzt. Der Geh. an freiem S u. S-Verbb. in den Schmelzofenabgasen wird durch Kondensations-, elektrostat. u. katalyt. Verff. als freier S gewonnen. (Ung. P. 113 615 vom 23/2. 1934, ausg. 2/1, 1936)

vom 23/2. 1934, ausg. 2/1. 1936.)

Aluminium Co. of America, Pittsburgh, Pa., übert. von: Philip T. Stroup, New Kensington, Pa., V. St. A., Behandlung von Aluminium u. seinen Legierungen. Um zu vermeiden, daß nach einer Wärmebehandlung an der Oberfläche von Werkstücken aus den genannten Stoffen Gasblasen auftreten, behandelt man das geschmolzene Metall vor dem Gießen mit 0,05—5% NaBF. Durch die Verb. werden weder Na, noch B in das behandelte Metall eingeführt. (A. P. 2024 751 vom 14/2. 1934, ausg. 17/12. 1935.)

Aluminium Co. of America, Pittsburg, Pa., übert. von: Louis W. Kempf und Walter A. Dean, Cleveland, Ohio, V. St. A., Aluminiumlegierung, bestehend aus je 1—4% Pb u. Bi, je 0,5—4% Mg u. Si u. Al als Rest. Die Legierungen sind so gut zerspanbar, daß sie in Automaten bearbeitet werden können. Bei hoher Schnitt-

geschwindigkeit wird ein kurzer, brüchiger Span erhalten, ohne daß die Schneidwerkzeuge erheblich angegriffen werden. Die bearbeitete Oberfläche des Werkstückes ist glatt u. glänzend. (A. P. 2026 541 vom 18/9. 1933, ausg. 7/1. 1936.) Geiszler.

Aluminium Co. of America, Pittsburgh, Pa, übert. von: Louis W. Kempf und Walter A. Dean, Cleveland, Ohio, V. St. A., Aluminiumlegierung, bestehend aus 0,3—4% Cu, 0,2—3% Mg, 7—15% Si, 0,5—7% Ni, 0,1—6% Cd, Pb oder Bi oder 2 oder 3 dieser Metalle, wobei der Mindestgeh. dieser Einzelelemente 0,1% beträgt, während ihre Summe 6% nicht überschreiten darf. Al bildet den Rest. Durch den Zusatz von Pb, Bi oder Cd soll eine unregelmäßige Verteilung der Si-Teilchen in der Legierung, was eine schlechte Zerspanbarkeit verursacht, vermieden. Die bearbeitete Oberfläche der Werkstoffe, die sich besonders zur Herst. von Kolben für Brennkraftmaschinen eignen, ist glatt u. glänzend. Außerdem werden die Bearbeitungswerkzeuge nur wenig angegriffen. (A. PP. 2026 544, 2026 567, 2026 568, 2026 569, 2026 570, 2026 571 u. 2026 572 vom 18/9. 1933, ausg. 7/1. 1936.) Geiszler.

Electro Metallurgical Co., V. St. A., Entfernung von Zinn aus Nioblegierungen, die z. B. durch Red. Sn enthaltender Nb-Erze mit C, Al oder Si erhalten wurden. Die Red. wird so geleitet, daß in der erhaltenen Legierung Nb in etwa 6,5-facher Menge des Si vorhanden ist, worauf man aus der zerkleinerten Legierung das Sn mit Saure vorzugsweise HCl, auslaugt. Es wird angenommen, daß das Nb in der Legierung als unl. Nb<sub>2</sub>Si vorliegt. (F. P. 785 667 vom 14/2. 1935, ausg. 16/8. 1935. A. Prior. 21/3. 1934.)

L. D. Caulk Co., übert. von: James R. Stack, Milford, Del., V. St. A., Silber-legierung zur Herst. von Amalgamen für Zahnfullungen, bestehend aus mindestens 65%, Ag, mindestens 25%, Sn u. 0,06—1% Be. Außerdem kann die Legierung noch bis zu 6%, Cu u. bis zu 2% Zn erhalten. Durch das Be sollen Harte u. Festigkeit des Amalgams gesteigert werden. (A. P. 2024 545 vom 4/10. 1933, ausg 17/12. 1935.)

Frank A. Hunter, übert. von: Carl Wunderle, St. Louis, Mo., V. St. A., Herstellung von Lötmitteln. 12 Unzen Pb werden unter Zusatz von 0,25 g NH<sub>4</sub>Cl in einem Tiegel geschmolzen. Nach Durchrühren der Schmelze wird die sich auf der Oberfläche ansammelnde Schlacke abgeschöpft. Dann werden 3,13 Unzen Sn u. 0,87 Bi hinzugefügt. Das Lötmittel verfärbt sich nicht, bildet keine Schlacke u. eignet sich daher für selbsttätige Lötvorr. (A. P. 2025 323 vom 1/10. 1934, ausg. 24/12. 1935.) Markh.

Gesellschaft für Chemische Industrie, Basel, Schweiz, Schweiβ- und Lötmittel, im wesentlichen bestehend aus: BaCl<sub>2</sub> u. NaCl, wobei BaCl<sub>2</sub> im Überschuß vorhanden ist. Beispiel: 60% CaCl<sub>2</sub>, 25 NaCl, 5 CaCl<sub>2</sub>, 5 MgCl<sub>2</sub>, 5 NaF. Die Bestandteile können zusammengeschmolzen u. dann pulverisiert Verwendung finden. Das Mittel eignet sich besonders zum Schweißen von Al u. seinen Legierungen. (Schwz. P. 178 843 vom 3/10. 1934, ausg. 16/11. 1935.)

Revere Copper & Brass Inc., übert. von: Richard A. Wilkins, Rome, N. Y., V. St. A., Schweißdraht, bestehend aus einer Legierung von 35—50%, Zn. 0,05—0,3 Si, 0,25—5 Ni, 0,25—3 Fe u. Rest Cu, gegebenenfalls mit einem weiteren Zusatz von 0,2 Mn u. mehr. Die Legierung besitzt einen niedrigeren F., ist leichtfl. u. liefert dichte u. widerstandsfähige Schweißnähte. (A. P. 2027 330 vom 8/3. 1935, ausg. 7/1. 1936.)

American Brass Co., Waterbury, Conn., übert. von: Homer W. Butterbaugh. Kenosha, Wis., V. St. A., Schweiβdraht, bestehend aus 55—65% Cu, 0,1—3 Ni, 0,02 bis 0,75 Si, 31,25—44,88 Zn, insbesondere aus 57,5 Cu, 41,5 Zn, 0,75 Ni u. 0,25 Si. Der Draht eignet sich sowohl zum Schweißen von Fe, als auch von Cu u. dessen Legierungen. (A. P. 2028 317 vom 5/3. 1935, ausg. 21/1. 1936.)

MARKHOFF. Standard Oil Co., Chicago, Ill., übert. von: Vanderveer Voorhees, Ind., Syar-

Standard Oil Co., Chicago, Ill., ubert. von: Vanderveer Voorhees, Ind., Sparbeize. Als Sparbeize werden die organ. Basen verwendet, die in den aus Schiefer, Torf oder Braunkohle hergestellten mineral. Ölen enthalten sind. Die organ. Basen werden gewonnen, indem die Öle mit H.SO. behandelt werden. Die Saure wird alsdann mit NaOH oder Kalk neutralisiert, wobei sich die organ. Basen als eine ölige Schicht auf der Fl. abscheiden. An Stelle von H.SO. kann auch eine Behandlung der Öle mit SO. vorgenommen werden, worauf überschussiges SO. durch Erhitzen entfernt wird. (A. P. 2005 605 vom 28/11. 1931, ausg. 18/6. 1935.)

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., V. St. A., übert. von: Frederick B. Downing und Herbert W. Walker, Sparbeize, Als Sparbeize werden Stoffe verwendet, die durch Kondensation eines Amins u. eines sulfonierten aromat.

Amins mit einem Aldehyd erhalten werden. Zweckmäßig folgt noch eine weitere Kondensation mit CS2. Beispiel: 186 Anilin werden gemischt mit einer Lag., die aus 382 Sulfanilsäure u. 1000 NaOH-Lsg. (8% ig.) bestcht. Diese Anilin-Natrium-Sulfanilatmischung wird langsam zu 200 Acetaldehyd zugegeben, wobei die Temp, unter 30° gehalten wird. Nach der Mischung wird 1 Stde. auf 50-60° erhitzt. Das Rk. Prod. wird durch Erhitzen getrocknet, worauf es einen guten Zusatz für Beizbüder darstellt. Man kann auch das Rk.-Prod. mit 228 CS. mischen u. hierauf bei 50-60° während 3 Stdn. am Rückflußkühler erhitzen. Hierauf wird unzers. CS, durch Vakuumdest, entfernt u. das Rk.-Prod. durch Erhitzen getrocknet. Es können die verschiedensten Amine, wie Anilin, o-Toluidin, p-Toluidin, Xylidin, Äthanolamin, Butylamin, Diphenylamin, Piperidin, ferner die verschiedensten sulfonierten aromat. Amine, wie Sulfanilsaure, Metanilsaure, 2-Naphthylamin-5: 8-disulfonsäure, u. schließlich die verschiedensten Aldehyde, wie Acetaldehyd, Heptaldehyd, Formaldehyd in beließiger Zusammenstellung verwendet werden. (A. P. 2016035 vom 3/12. 1931, ausg. 1/10. 1935.) Höggi.

Chemical Construction Corp., Charlotte, N. C., übert. von: Hechenbleikner, Aufarbeiten von Beizlösungen. Aus den schwefelsauren Beizlsgg, wird das FeSO<sub>4</sub> durch Krystallisation abgeschieden. Dieses FeSO<sub>4</sub> wird nach dem Entwässern mit Kohle erhitzt, wodurch ein Gas mit 6% SO<sub>2</sub> u. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> erhalten wird. Das SO<sub>2</sub> wird zur Herst. von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> verwendet, während das Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nach dem Entfernen der letzten Spuren von SO2 als solches weiter verwendet werden kann. (A. P. 2006 693 vom 3/5, 1982, ausg. 2/7. 1935.)

H. H. Robertson Co., übert. von: James Howard Young und Dean Sterling Hubbel, Pittsburgh, Pa., V. St. A., Feuerfester Schutzüberzug für Metalle. Stahlbloch wird zunächst mit einer Asphaltschicht, dann mit einer Filzschicht überzogen, auf die dann eine Schicht Magnesiazement aufgebracht wird. (Can. P. 849 310 vom 29/10. 1934, ausg. 2/4, 1935.) MARKHOFF.

Hugo Krause, Galvanotechnik (Galvanostegie und Galvanoplastik). 7. neu bearb. u. verm. Aufl. Leipzig: Jänecke 1936. (VIII, 275 S.) 8°. — Bibliothek d. ges. Technik 261. M. 5.40.

[russ.] Lew Alexejewitsch Lasarew, Die Bogenschweißung durch Weehselstrom von Stahl geringer Dicke. Moskau-Leningrad: Onti 1935. (92 S.) Rbl. 250.

[russ.] W. W. Schapowalow und M. I. Slotnikow, Das Ziehen von Kupfer- u. Aluminium-drähten. Leningrad-Moskau: Onti 1935. (123 S.) Rbl. 1.75.

[russ.] Grigori Nikolajewitsch Woronin, Guseisen als Gießmaterial. Das Gießen in Formen, Reinigung u. Aufnahme des Gusses. Leningrad-Moskau: Onti 1935. (II, 118 S.) Rbl. 1.60.

### IX. Organische Industrie.

L. Tschaschnik, Abhängigkeit der Ausbeuten der Anlagen zur Methanolsymthese von verschiedenen Faktoren. Aus der Konstanten K, der Methanolsynthese, dem Gesamtdruck P (Atmosphären), dem Frischgasvol. A (cbm), dem Umlaufgasvol. M (cbm), dem Gleichgewichtsgeh. x an Methanol im Gasgemisch, dem Geh. i des Frischgases an inerten Gasen, dem Grade K', bis zu dem das Gleichgewicht erreicht ist, u. der Methanolproduktion C (kg) leitet Vf. folgende Gleichungen ab:

1)  $\frac{4 K_p \cdot P^2}{3^3} = x/\left[1-x-\frac{1}{1-3}\frac{M \cdot K'}{4}\right]$ 2)  $C = 1,43 \ M \cdot K'$ 

Mit Hilfe dieser Gleichungen wird die Produktivität der Anlage berechnet. Unter den Arbeitsbedingungen  $(M \cdot \hat{K}' \leqslant 7000)$  ergibt eine Verdoppelung der Umlaufgeschwindigkeit oder der Aktivität des Katalysators eine Zunahme der Produktivität um  $16^{6}/_{o}$ oder etwas weniger, Verminderung von i von 0,1 auf 0,05 ( $10 \Rightarrow 5^{\circ}$ /<sub>o</sub>) führt zu einer Verbesserung um ca.  $20^{\circ}$ /<sub>o</sub>. Bei 300 statt bei 400° wirksame Katalysatoren bringen eine Verbesserung um ca.  $19^{\circ}$ /<sub>o</sub>. Vf. gibt ein Kurvenbild als Anwendungsbeispiel. (Chimstroi [russ.: Chimstroi] 7. 416—18. 1935. Stalinogorsk.) R. K. MÜLLER.

C. Schöpf und H. Klapproth, Uber eine Explosion bei der Darstellung von Guanidinnitrat aus Rhodanammonium. Bericht über eine heftige Explosion, die sich bei einem Vers. zur Darst. von Guanidinnitrat nach GOCKEL (C. 1935. II. 2281) ereignete. - In einer Erwiderung legt H. Gockel die möglichen Ursachen dieser Explosion dar. (Angew. Chem. 49. 23. 4/1. 1936. Darmstadt, Techn. Hochsch.) PANG. W. I. Kusnetzow und P. M. Aranowitsch, Zur Frage der Gewinnung von Diphenylthioharnstoff. Die Ausbeute an Diphenylthioharnstoff aus Anilin u. CS<sub>2</sub> in Ggw. von NaOH steigt mit der Temp. u. fällt bei Verdünnung des CS<sub>2</sub> mit Bzl. oder bei W.-Zusatz. (J. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoi Promyschlennosti] 12. 953—54. 1935.)

BAYER.

Purdue Research Foundation, übert. von: Henry B. Hass und Earl T. Mc Bee, West Lafayette, Ind., V. St. A., Chlorieren von Kohlenwasserstoffen. KW-stoffe der Paraffin-, Naphthen- oder aromat. Reihe oder ihre Cl-Prodd. werden auf Rk.-Tempp. (250—700°), wenn notwendig auch das Cl<sub>2</sub>, erhitzt u. bei diesen Tempp. mit Cl derart gemischt, daß unter Vermeidung einer Flamme eine turbulente Strömung entsteht. Durch dieses Verf. tritt die bevorzugte Bldg. der primären Cl-Substitutionsprodd. ein. Licht u. Katalysatoren werden nicht angewandt. Polychlorverbb. erhält man durch Erhöhen der Cl<sub>2</sub>-Menge oder durch Zurückführen der Monochlorverbb. Man erhält aus Isobutan bei 450—500° 1,3- neben 1,2- (Kp. 103°) u. 1,1-Dichtor-2-methylpropan (Kp. 108°) u. andere Mono- wie Polychloride. Das 1,3-Dichtor-2-methylpropan ist eine klare, farblose Fl. Kp. 136,4°, D.2° 1,131, bei n. Temp. nicht entzündbar. Verwendung als Reinigungsfl. (A. P. 2004 072 vom 1/2. 1932, ausg. 4/6. 1935.) König.

E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: Samuel Lenher, Wilmington, Del., V. St. A., Polymerisation von Olefinen. Olefine mit < 10 C-Atomen werden in Ggw. geringer Mengen (zwischen ca. 0,5 u. 5%) O2, gegebenenfalls verd. mit Gasen, wie N2. CH4, bei 400—700% in Rk.-Gefäßen, die den Gasen einen geringen Widerstand bieten, zu höheren Olefinen polymerisiert. Der Prozeß wird im allgemeinen kontinuierlich betrieben, dabei werden die Gase im Kreislauf geführt u. die Polymerisationsprodd. auf übliche Weise abgetrennt. (A. P. 2000 964 vom 27/1. 1933, ausg. 14/5. 1935. E. P. 432 430 vom 26/1. 1934, ausg. 22/8. 1935. Aust. P. 16 005/1934 vom 18/1. 1934, ausg. 9/8. 1934. A. Prior. 27/1. 1933.)

Walter Philip Joshua, Cheam, Herbert Muggleton Stanley, Tadworth, und John Blair Dymock, Sutton, England, Alkohole aus Olefinen u. W.-Dampf bei hohen

Walter Philip Joshua, Cheam, Herbert Muggleton Stanley, Tadworth, und John Blair Dymock, Sutton, England, Alkohole aus Olefinen u. W.-Dampf bei hohen Tempp. (100—350°) u. n. oder erhöhten Drucken (bis etwa 250 at) in Ggw. eines B enthaltenden  $H_3PO_4$ -Katalysators, der neben B noch Cu oder Fe oder Mn enthält, u. in dem die  $H_3PO_4$ -Menge größer ist als zur Bldg. des Orthophosphats nötig ist. (A. P. 2009 775 vom 22/12. 1933, ausg. 30/7. 1935.)

2009 775 vom 22/12. 1933, ausg. 30/7. 1935.)

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Methanolreinigung. Roher CH<sub>4</sub>O (I), beliebiger Herkunft, wird mit W. in einer Zentrifuge innig gemischt u. anschließend in eine öl- u. I-haltige Schicht getrennt. Die erhaltenen Öle können zu wertvollen Prodd. hydriert werden. (F. P. 791 729 vom 26/6. 1935, ausg. 16/12. 1935. D. Prior. 11/7. 1934.)

König.

E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: John C. Woodhouse, Wilmington, Del., Herstellung von Athern, insbesondere von Dimethyläther. Erhitzter  $CH_4O$  (I) oder ein anderer Alkohol oder ein Alkoholgemisch wird unter Druck (1—200 at) u. bei hohen Tempp. (175—500°) über einen wasserabspaltenden Katalysator geleitet. Das überschüssige I u. W. wird durch Rektifizieren vom Äther getrennt u. dieser kondensiert. Die einzelnen Rk.-Stufen werden unter annähernd gleichem Druck in einer geschlossenen Anlage unter Wiederverwertung der Wärme u. des I im Kreislauf durchgeführt. — 200—30 000, z. B. 5000 Vol./Stde. I leitet man bei 175—500°, z. B. 350—400° u. 1—200, z. B. 15 at über 1 Vol. des Katalysators [Al-Oxyd, bei 300° entwässertes  $Al(OH)_3$ , bas. Al-Sulfat, Al-Phosphat, BaO, Silicagel u. dgl.]. (A. P. 2 014 408 vom 28/5. 1931, ausg. 17/9. 1935.)

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Propyläther (I). Man entfernt I aus Gemischen mit Propylalkohol durch Dest., indem man in dem zu dest. Gemisch ständig einen derartigen W.-Geh. hält, daß der I mit dem W. als konstant sd. Minimumgemisch übergeht. (F. P. 792 878 vom 24/7. 1935, ausg. 11/1. 1936. D. Prior. 3/8. 1934.)

Böhme Fettchemie-Ges. m. b. H. (Erfinder: Ernst Lübbe, Chemnitz), Herstellung hochmolekularer Glykole, dad. gek., daß man Oxyfettsäuren mit 8—22 C-Atomen in Form ihrer Alkalisalze bei hoher Anodenstromdichte der Elektrolyse unterwirft. — Ricinolsäure ergibt ein Glykol C<sub>34</sub>H<sub>66</sub>O<sub>2</sub>, Hydroxylzahl 221, JZ. 100. — Dioxystearinsäure gibt weiße Krystalle, F. 121°, Hydroxylzahl 411 (berechnet 413), VZ. u. SZ. 0, neben einem leicht bräunlich gefärbten Öl, das beim Stehen erstarrt u. folgende Kennzahlen aufweist: Hydroxylzahl 394, VZ. u. SZ. 0. Die Glykole finden Verwendung als Ersatz

für Wachse, zur Herst. von Textilhilfsmitteln. (D. R. P. 624 331 Kl. 120 vom 21/10. 1934, ausg. 23/1. 1936.) König.

Imperial Chemical Industries Ltd., England, übert. von: Thomas Ramsay Paterson, Schottland, Pentaerythrit (I). Man leitet in die Mischung von W., Ca(OH)<sub>2</sub> (II) u. CH<sub>2</sub>O bei Tempp. von 40—50° allmahlich CH<sub>3</sub>CHO (III) ein. II wird in 30- bis 70°/<sub>0</sub>ig. Überschuß auf I berechnet angewandt. Nach der Bldg. von I wird II mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ausgefallt u. abfiltriert. Ausbeute 80°/<sub>0</sub>. (A. P. 2011 589 vom 8/7. 1932, ausg. 20/8. 1935.)

A. O. Smith Corp., Milwaukee, übert. von: Rudolph L. Hasche, Whitefish Bay, Wis., V. St. A., Konzentrieren von wässerigen Formaldehydlösungen durch Erhitzen der wäss. Lsg. auf Tempp. über dem Kp. der Lsg. in Ggw. von l. Stoffen, die indifferent gegenüber CH<sub>2</sub>O sind u. mit dem Lösungsm. Hydrate bilden. Verwendung finden: CaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub> u. ZnCl<sub>2</sub>. Vor der Dest. fügt man der Lsg. schaumverhindernde Stoffe, wie Amylalkohol, Paraffinöl, Maisöl u. dgl. zu. (A. P. 2015 180 vom 25/11. 1932, ausg. 24/9. 1935.)

König.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Walter Rosinsky, Oppau), Herstellung von Acetaldehyd (I) aus Acetylen (II), dad. gek., daß man die für die Herst. von I aus II verwendeten Anhydrosäuren regeneriert, indem man sie mit neutralen Adsorptionsmitteln, zweckmäßig unter Erwärmen u. Rühren, behandelt, u. den sich hierbei bildenden Schlamm von der Lsg. abtrennt. (D. R. P. 623 877 Kl. 120 vom 15/2. 1930, ausg. 11/1. 1936. Zus. zu D. R. P. 620 402; C. 1935. II. 4410.) König.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., V. St. A., Herstellung gesättigter Ketone mit höherer C-Atomzahl als die sekundären Alkohole, aus denen sie hergestellt werden. Man leitet die Dämpfe sekundärer Alkohole, wie Isopropunol (I), Sekundärbutylalkohol, Diäthylcarbinol, Methyl-n-propyl-, Methylisopropyl-, Athylisopropylcarbinol, bei 2—15 at u. 200—500° über Dehydrierungskatalysatoren (Cu, Ag, Zn, Cd, Fe, Co, Ni, Cr-, Al-, Th-, V-, W-, Mo-, U-Oxyde usw.). — Z. B. leitet man 100 (Teile) I in Dampfform über einen Zn-Cu-Cd-Chromitkatalysator bei erhöltem Druck u. 357°. Das Kondensat besteht aus 36 Methylisobutylketon, 20,5 Aceton, 19,5 höher sd. Olen. (E. P. 484 105 vom 24/11. 1933, ausg. 26/9. 1935.)

Eastman Kodak Co., übert. von: Carl J. Malm und Webster E. Fischer, Rochester, N. Y., V. St. A., Herstellung aliphatischer Säureanhydride. Aliphat. Säuren, z. B. Butter- oder Stearinsäure oder halogenierte Fettsäuren, wie Chloressigsäure oder Alkoxyfettsäuren, werden in Ggw. von Mg-Perchlorat im Gegenstrom mit dampfförmigem Essigsäureanhydrid (I) ununterbrochen durch eine Fraktionierkolonne geleitet u. das gebildete Säureanhydrid wird zur Vermeidung einer Zers. möglichst schnell aus der h. Umsetzungszone entfernt. Auf 2 Mol. Säure wird 1 Mol. I mit einem geringen Überschuß angewendet. Feste Säuren werden sehm. verarbeitet. 2 Zeichnungen erläutern die Apparatur. (A. P. 2 026 985 vom 27/3. 1933, ausg. 7/1. 1936.) DONAT. Marcel Serciron, Frankreich (Seine-et-Oise), Herstellung von Kupferacetaten.

Marcel Serciron, Frankreich (Seine-et-Oise), Herstellung von Kupferacetaten. Auf Cu oder einen Cu-haltigen Stoff läßt man in Ggw. von Luft oder O<sub>2</sub> eine Fl. einwirken, die außer Essigsäure (I) oder einem ihrer Derivv. NH<sub>3</sub> oder Abkömmlinge davon, z. B. CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub>, enthält. Unter Entw. von Wärme entsteht zuerst bas. Acetat, das gefallt werden kann, ebenso wie das neutrale Acetat (z. B. mit I). Die Mutterlauge kann mit NH<sub>3</sub> neutralisiert u. wieder verwendet werden. (F. P. 790 315 vom 21/5. 1935, ausg. 19/11. 1935. Belg. Prior. 29/5. 1934.)

DONAT.

Dow Chemical Co., übert. von: Ernest F. Grether und Russell B. du Vall, Midland, Mich., V. St. A., Herstellung von Glykolsäure. Wss., möglichst neutrale Lsgg. von Alkaliglykolat u. Alkalichlorid, wie sie z. B. durch Hydrolyse von Chloressigsäure mit entsprechenden Mengen wss. Alkalien erhaltlich sind, werden mit in W. I. Ca-Salzen, z. B. CaCl<sub>2</sub>, unter Vermeidung eines Überschusses bei Tempp. über 70 bzw. über 80° behandelt. Das entstehende Ca-Glykolat (I) wird bei den gleichen Tempp. in wasserfreier, granulierter Form auskrystallisiert u. gegebenenfalls abgetrennt. Aus I kann mit entsprechenden Mengen von Mineralsäure, z. B. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Glykolsäure gebildet, vom Gips abgetrennt u. durch Erhitzen der wss. Lsg. unterhalb 60 bzw. unterhalb 40° in krystallisierter Form erhalten werden. (A. P. 2 028 064 vom 29/3. 1935, ausg. 14/1. 1936.)

F. Hoffmann-La Roche & Co. A.-G., Basel, Schweiz, Herstellung von 3-Ketosäuren der Zuckerreihe. Man behandelt Osone, die von der nächst niedrigeren Zuckerart abgeleitet werden, mit HCN u. verseift die entstandenen Verbb. Die Anwesenheit bas. Stoffe begünstigt die Umsetzung. — Das z. B. aus d-Xyloson mit HCN in Ggw.

von NH<sub>3</sub> erhaltene Prod. von der Zus. C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub> hat einen F. von 189° u. weist alle die für die Ascorbinsaure bekannten Eigg. auf. — Aus l-Arabinoson erhält man 3-Keto-1-erythrohexonsaurelacton (F. 169°). Aus d-Galaktoson erhält man ein schön krystallisiertes Lacton der Zus. C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>8</sub>·1 H<sub>2</sub>O. Der F. liegt bei etwa 94°. Das wasserfreie Prod. schm. dagegen bei 134—135°. (Dän. P. 50 522 vom 16/3. 1934, ausg. 5/8. 1935. Schwz. Prior. 10/4. 1933.)

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., V. St. A., Herstellung von primären aromatischen Aminen. Die Umsetzung von o- oder p-Nitrochlorarylverbb. mit NH<sub>3</sub> erfolgt in Ggw. von sekundären oder tertiären Aminen. Z. B. erhitzt man 157,5 g p-Nitrochlorbenzol, 986 g 28°/o|g. NH<sub>3</sub> u. 3 g Pyridin in einem Stahlautoklaven 20 Stdn. auf 165—170°. Beim Aufarbeiten erhält man p-Nitranilin. In ähnlicher Weise werden o-Nitranilin, 4-Chlor-2-nitranilin, 4-Brom-2-nitranilin, 2,4-Dinitranilin, 2,4-Dinitranilin, 4-Methyl-2-nitranilin, 3-Methoxy-4-nitranilin, 3-Nitro-4-aminodiphenyl, 4-Nitro-1-aminonaphthalin, 4-Nitranilin-2-sulfonsäure, 2-Nitranilin-4-sulfonsäure u. 2,4-Dinitranilin-6-sulfonsäure aus den entsprechenden Cl-Verbb. hergestellt. Statt Pyridin können Dibenzylanilin, Monoāthylanilin, Monoāthyl-m-toluidin, Diphenylgunidin, Diphenylgunidin oder Di-o-tolylgunidin verwendet werden. (E. P. 439 055 vom 28/5. 1934, ausg. 27/12. 1935. A. Prior. 26/5. 1933.)

Monsanto Chemical Co., St. Louis, Mo., übert. von: Nicholas P. Akimoff, Richmond Heights, Mo., V. St. A., Trennung von Phenolen. Ein Gemisch von o-Benzylphenol (I) u. p-Benzylphenol (II) wird in Ggw. von Xylol (oder Toluol, Chlorbenzol, Dichlorbenzol) mit der āquivalenten Menge NaOH behandelt. Dann wird durch Erhitzen das W. entfernt. Die erhaltene Suspension wird filtriert. Der Rückstand besteht aus dem Na-Salz von II, im Filtrat ist das Na-Salz von I gel. Aus den Na-Salzen werden I u. II durch Ansäuern in Freiheit gesetzt. (A. P. 2016 848 vom 7/5. 1934, ausg. 8/10. 1935.)

Stanco Inc., übert. von: Reuben Schuler, Elizabeth, N. J., V. St. A., Reinigung ron Alkylphenolen. Die bei der Alkylierung von Phenolen entstehenden Gemische von Alkylphenolen u. Phenylalkyläthern werden mit NH<sub>3</sub> behandelt. Dann wird filtriert. Der Rückstand besteht aus Phenylalkyläthern. Aus der NH<sub>3</sub>-Lsg. werden die Alkylphenole durch Abdest. des NH<sub>3</sub> gewonnen. Das Verf. eignet sich z. B. zur Trennung des Hexylkresols vom Kresylhexyläther. (A. P. 2022 256 vom 1/12. 1933, ausg. 26/11. 1935.)

National Aniline & Chemical Co. Inc., New York, N. Y., übert. von: Lucas P. Kyrides, St. Louis, Mo., V. St. A., Herstellung von Resorcinäthern. Man löst 41,2 g Resorcin in 41 g NaOH (D. 1,39), gibt 78,5 g 27% jig. Athylenchlohrydrin zu u. rührt 24 Stdn. bei 50—55°. Beim Aufarbeiten erhält man 1-Oxy-3-(β-oxyāthoxy)-benzol vom F. 83,1—83,4° u. Kp. 214°. Die Verbb. dienen zur Herst. von Heilmitteln u. Farbstoffen. (A. P. 2015 115 vom 21/2. 1930, ausg. 24/9. 1935.)

Givaudan-Delawanna Inc., New York, übert von: Marion Scott Carpenter, Nutley, und Eric C. Kunz, Montclair, N. J., V. St. A., Protecatechualdehyd aus Helionic Chemical Chemica

Givaudan-Delawanna Inc., New York, übert. von: Marion Scott Carpenter, Nutley, und Eric C. Kunz, Montelair, N. J., V. St. A., Protecatechualdehyd aus Heliotropin gel. in einem aliphat. Chlor-KW-stoff, wie C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub>, CCl<sub>4</sub>, in Ggw. von wasserfreiem AlCl<sub>3</sub> u. einem aromat. KW-stoff (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>, C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>). Aus dem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> u. dem aromat. KW-stoff (Toluol) entsteht z. B. Ditolylmethan. (A. P. 2027 148 vom 26,5. 1934, ausg. 7/1. 1936.)

Je Mac A. G., Genf, Reindarstellung von Protocalechualdehyd-3-methylather, indem man ein Salz des Vanillins (K, Na, Ca) in einer Fl. l., die Lsg. mit Sauren neutralisiert u. hierauf das Prod. aus W. umkrystallisiert. Man verwendet organ. Sauren, wie Essigsaure oder anorgan., wie H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl. Im Falle der anorgan. Sauren wird die Neutralisation vorteilhaft in Ggw. eines Lösungsm., wie Bzl., chlorierte KW-stoffe ausgeführt. (Schwz. P. 174 646 vom 27/7. 1934, ausg. 16/8. 1935.)

Imperial Chemical Industries Ltd., England, Herstellung von Abkömmlingen der Naphthalindicarbonsäuren. Acenaphthen-4-carbonsäure- oder -4,5-dicarbonsäurealkylanilide werden in essigsaurem Medium mit Na- oder K-Dichromat oder mit Cr-Säure zu Naphthalin-1,8-dicarbonsäure-4-carbonsäure- oder -4,5-dicarbonsäurealkylaniliden oder zu den entsprechenden Säureanhydriden oxydiert. Z. B. wird eine sd. Lsg. von 135 Teilen Acenaphthen-5-carbonsäureäthylanilid in 1500 Eg. mit 375 Na-Dichromat allmählich versetzt u. in üblicher Weise aufgearbeitet. Das aus Eg. in blaßgelben Platten krystallisierende Prod. mit 4,1% N scheint das entsprechende Anhydrid zu sein. Aus dem entsprechenden 5,6-Dicarbonsäureäthylanilid erhält man analog das aus A. in

hellgelben Prismen krystallisierende Anhydrid mit 5,7% N. (F. P. 792 076 vom 5/7. 1935, ausg. 21/12. 1935. E. Prior. 5/7. 1934.)

Dow Chemical Co., übert. von: Edgar C. Britton, Gerald H. Coleman und Byron Mate, Midland, Mich., V. St. A., Herstellung von Athylenoxyd durch allmähliches Einleiten von Alkali- oder Erdalkalihydroxyd oder -carbonaten unter heftigem Rühren in β-Chloräthylacetat bei Tempp. von 40—150°. Die Konz. der Basen kann zwischen 10—80°/o schwanken. (A. P. 2022 182 vom 12/5. 1934, ausg. 26/11. 1935.) König.

Soe. An. Soc. Française de Catalyse Généralisée, Frankreich, Katalysator fur die Athylenoxydherstellung. Man gewinnt einen feinverteilten Katalysator aus den Metallen Ag, Cu, Fe oder deren Legierungen, indem man die Metallfolien in einer Fl. zerkleinert u. anschließend die Fl. entfernt. (F. P. 45 609 vom 25/6. 1934, ausg. 2/11. 1935. Zus. zu F. P. 739 562; C. 1933. 1. 2607.)

Soc. Française de Catalyse Genéralisée, Frankreich, Ausführung katalytischer Gasreaktionen, insbesondere die Herst. des Äthylenoxyds. Man leitet eine Mischung von  $C_2H_4$ ,  $O_2$ , W.-Dampf oder inerte Gase durch ein System von einzelnen Kontaktröhren, die durch Kühlen oder Erwärmen auf bestimmte Tempp. gehalten werden. (F. P. 787 896 vom 28/6. 1934, ausg. 30/9. 1935.)

König.

### X. Färberei. Organische Farbstoffe.

M. Dériberé, Das Woodsche Licht und die ultravioletten Strahlen in der Färbereindustrie. Allgemeines über Fluorescenz. Beispiele für die Verwendung von Woodschem (ultraviolettem) Licht: Erkennung von verschiedenen Kunstseiden; Oxydation beim Atzdruck, namentlich bei den Rhodaminen; Nachweis von Flecken von vegetabilen u. Mineralölen; Unterscheidung verschiedener Baumwollsorten u. verschieden mechan. behandelter Baumwollen; Unterscheidung der Baumwolle von anderen Fasern; Entdeckung von Schädigungen durch Bäuche, Mercerisation oder Lichteinw. Möglichkeiten der Lichtechtheitsprüfung mit ultraviolettem Licht; Lampen für beschleunigte Verss., wie die "Solarca" (Societé Gallois) oder die Sunlamp Mazda S. I. (Compagnie der "Solarca" (Societé Gallois) oder die Sunlamp Mazda S. I. (Compagnie der Lichtennung von Appreturen u. Färbereihilfsprodd. Bedeutung der Fluorescenz. Erkennung von Appreturen u. Färbereihilfsprodd. Bedeutung der Fluorescenz zur Kontrolle der Seidenraupenzucht nach P. L. Lombardi (vgl. Desmurs, C. 1932. I. 3516). Bessere Erkennung von Farbindicatoren für ph-Messung im Woodschen Licht. Die Fluorescenz als Hilfsmittel bei der Durchlässigkeitsprüfung von Papieren (vgl. Grant, C. 1935. I. 1639). (Rev. gén. Teinture, Impress., Blanchiment, Appret 13. 173. 25 Seiten bis 691. Okt. 1935.)

Mary Anna Grimes, Weitere Studien über den Einfluß von Sonnenlicht auf Festigkeit und Farbe von Baumwollgeweben. 35 verschiedene Baumwollgewebe wurden 500 Stdn. der Bestrahlung mit Sonnenlicht ausgesetzt, wobei alle 25 Stdn. Proben genommen wurden. Es zeigte sich, daß alle Muster in Farbe u. Festigkeit litten, wobei die weißen Stoffe vergilbten, die farbigen verschossen. Am stärksten bei der Faserschwächung war der Einfluß der Zeit, hierauf der der Temp.; der Einfluß der Luftfeuchtigkeit war nur rund <sup>1</sup>/<sub>3</sub> von dem der Temp. Der Festigkeitsabfall betrug in der Kettrichtung <sup>14</sup>—60%, <sup>21</sup>—76% in der Schußrichtung. Bei den gefärbten Mustern war, mit Ausnahme von rosa, die Faserschwächung geringer als bei weiß, besonders trat dies bei blau hervor. Zwischen Wasch- u. Lichtechtheit besteht keine direkte Beziehung: viele der untersuchten, waschechten Muster waren sehr wenig lichtecht. Nach Vf. sollte eine wesentliche Farbänderung nach 100 Stdn. Belichtung nicht zulässig sein. (United States Dep. Agric. Off. exp. Stat. Texas Bull. Nr. 506. 37 Seiten. 1935.) Friede.

A. C. Goodings, Das Verbleichen gefärbter Textilien. Gekürzte Wiedergabe der C. 1935. II. 1788 ref. Arbeit des Vf. (Amer. Dyestuff Reporter 24. 663—65. 18/11. 1935.)

FRIEDEMANN.

—, Die Oxydation der Cellulose bei der Bleiche. Bei der Bleiche von Cellulosefasern sind zwei Oxydationserscheinungen merkwürdig: die Hypochloritoxydation bei
Anwesenheit von Leukokupenfarbstoffen u. eine Oxydation, die mit der Verdunstung
des W. einherzugehen scheint. Die Wrkg. des Lichts auf Baumwolle wird sehr verstärkt, wenn die Leukoverb. eines Kupenfarbstoffs auf der Faser ist, u. noch stärker
tritt dies bei der Einw. von Hypochlorit hervor. Die Möglichkeit, daß eine oxydable
Substanz die Oxydation fördert, wurde durch die Wrkg. der Oxalsaure bei der Verwendung von Bichromaten in Verb. mit Indigo bewiesen. Der Vers., die Leukoverb.
eines Kupenfarbstoffs mit einer-diazotierten Base zu kuppeln, gelang z. B. bei dem

Variamin. Angesichts der Tatsache, daß reduzierende Substanzen die Wrkg, von Oxydationsmitteln auf Baumwolle verstärken oder vermindern konnen, ist in jedem Fall sorgfältige Prüfung nötig. Die Oxydation der Baumwolle durch Luft wird durch die Anwesenheit von Fe u. Cu sehr gefordert sowie durch Alkali. Auch die Oxydation durch Licht wird durch Cu u. Fe sehr beschleunigt. (Ind. textile 52. 583. Nov. 1935.) FRIEDEMANN.

Yukio Konisi, Probleme der Farberei. I. Die Änderung der Farbstoffkonzentration im Färbebad. Eine Differentialgleichung wird entwickelt für die Farbstoffdiffusion, die die Adsorption oder chem. Rk. begleitet, durch die Farbstoff auf der Faser fixiert wird. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 38. 110 B—12 B. 1935. [Nach engl. Ausz.

E. Duhem, Bemerkungen über die Indigofarberei. Rezepte für lose Wolle und

Baumwollgewebe. (Ind. textile 52. 584-85. Nov. 1935.) FRIEDEMANN. Luigi Caberti, Die Indigosole. (Vgl. C. 1936. I. 886.) Vorschriften zur Herst. von Rapidogenreserven auf Indigosolgrundierungen nach dem Nitrit- u. Dampfverf. (Boll. Reparto Fibre tess. veget. R. Staz. sperim. Ind. Carta Fibre tess. veget. 30. 652-54. Okt. 1935.) MAURACH.

-, Solacet, eine neue Farbstoffklasse. Die zum Farben von Acetatseide dienenden Solacetfarbstoffe sind wasserl. u. werden direkt in einem Bade gefärbt. Bisher sind Solacetechtscharlach BS u. -echtearmin BS im Handel. Muster. (Silk and Rayon 10. 108. Febr. 1936.)

C. H. Young, Die Wollfarberei. (Vgl. C. 1936. I. 1313.) (Amer. Dyestuff Reporter

24. 736-40. 30/12. 1935.) FRIEDEMANN.

Robert Haller, Untersuchungen über die Färbevorgänge am Wollhaar. Den Gegenstand der Unters. bildet das zwiespältige Verh. der Wolle gegenüber Farbstofflsgg.: während nämlich die unbeschädigte Epidermis der Wollfaser auch bei erhöhter Temp. undurchlassig ist für die molekulardisperse, dialysierbare Lsg. von diazotierter Sulfanilsaure, die nur in beschädigte Fasern einzudringen vermag (PAULYsche Rk.), gewährt sie dem gleichfalls molekular gel. Methylenblau, aber auch dem kolloiden Nachtblau ungehinderten Zutritt zur Rindensubstanz. Diese Feststellung an der intakten Faser wurde bestätigt durch Verss. mit ihren histolog. Elementen, welche durch mehrwöchige Behandlung ungefarbter Wolle mit konz. k. NH3 (gefärbte Wolle widerstand der Einw. des NH3) aus ihrem Zusammenhalt gel. wurden. Methylenblau, Baumwollrot 10 B (Rk. von Sieber, C. 1928. I. 2554), Jod, ammoniakal. Fuchsinlsg., Metallsalze werden nur von den Rindenzellen aufgenommen u. nur diese greift Chromsaure an, während die Epidermiszellen in allen Fallen unverandert blieben. - Beim Eindampfen des NH., das zur Zerlegung der Wolle gedient hatte, hinterblieb eine hellbraune, amorphe, hygroskop. Substanz, die in W., A. u. A. unl., indifferent gegenüber K, Cr, O, u. Tannin, aber fällbar mit Formaldehyd, also verschieden von der KNECHTschen Lanuginsaure (C. 1889. II. 222) war; diazotierte Sulfanilsaure gab keine Rotfarbung, wohl aber ammoniakal. Fuchsinlsg. (JAQUEMINsche Rk., tritt nur in den Rindenzellen ein, vgl. dagegen vom Hove, C. 1933. II. 956); in NH<sub>3</sub> gel. nimmt die Substanz J u. Cl auf, S enthält sie nicht. - Vf. folgert aus seiner Unters., daß die Komponenten der Wollfaser sich farber, heterogen verhalten; Trager der Farbbarkeit u. Affinität zu Metalloxyden scheint nur die Rindenschicht zu sein; ungeklart ist die eingangs angedeutete Funktionsweise der Epidermis gegenüber Lsgg. von verschiedenem Dispersionsgrade; von hoher Bedeutung für das Zustandekommen u. die Intensität der Farbungen ist der Quellungszustand der Faser, der dem Farbstoff irgendwie den Zutritt zur Rindensubstanz ermöglicht. (Helv. chim. Acta 19. 15-22. 1/2. 1936.)

Hanns Schmidt, Über das reibechte Farben von Wollwaren, insbesondere von groben Mischgeweben. Wichtigkeit der Pflanzenfaser in den prakt, wichtigen Wollwaren. Die sauren u. die substantiven Farbstoffe: ihre chem., kolloidchem. u. farber. Unterschiede. Höhere Neigung der substantiven Farbstoffe zu schmierenden Farbungen. Der chem. Aufbau der sauren u. substantiven Farbstoffe, namentlich auch der Azofarbstoffe, chromophore, auxochrome u. salzbildende Gruppen, Art der Lsg., Einfluß der Elektrolyte u. der Sauren auf die Legg. Die Farbeverff. u. ihr Einfluß auf die trockene u. die nasse Reibechtheit. Einfluß von Elektrolytgeh. der Bader, Farbetemp., W.-Beschaffenheit u. Öligkeit der Faser auf das Entstehen abschmierender Farbungen mit substantiven

Farbstoffen. (Dtsch. Farber-Ztg. 71. 453-55. 471-72. 1935.) FRIEDEMANN. H. W. Walstoner, Die Auswahl saurer Nuancierungsfarbstoffe für Chromfarbstoffe auf wollenen und kammgarnenen Stückwaren. Saure Farbstoffe, die zum Nuancieren

von Färbungen von Chromfarbstoffen dienen sollen, müssen licht-, reib- u. tragecht sein; außerdem müssen sie gut egalisieren, dürfen Effektfäden nicht anbluten u. müssen unter Umständen das Potten aushalten. Im letzten Fall kommen nur bunte Effekte in Frage, wofür bei Rot Alizarinrubinol, Wollechtot B, Säureanthracenrot BL u. a., bei Blau Brillantindocyanin, Wollechtblau u. Alizarinhimmelblau geeignet sind. Farbstoffe von besserer Pottingechtheit egalisieren meist schlechter; hier sind Mischfarbstoffe, wie Metachromolivbraun B oder gut egalisierende Chromfarbstoffe, wie Alizarinblauschwarz B am Platze. Bei nicht gepotteten Stoffen sind alle sauren Farbstoffe, die genügend ehrom-, licht- u. dämpfecht sind, brauchbar. Der Behandlung mit Fullererde widerstehen die Indischgelbmarken u. Orange 11 nur mäßig. Von roten Farbstoffen sind Croceinscharlach u. Alizarinrubinol R gut licht- u. waschecht. Schöne Mauvetöne gibt Alizaringeranol B. Die Patentblau-A-Marken werden trotz ihrer geringen Licht-echtheit viel verwandt, echter sind die Echtsäurevioletts ARR usw. Naphtholblauschwarz egalisiert nur mäßig, aber doch besser als die Sulfoncyanin-Blau- u. -Schwarzmarken. (Dyer, Text. Printer, Bleacher, Finisher 74. 531—32. Dez. 1935.) FRIEDEMANN.

A. Molnar, Eine vielfach unbeachtete Fehlerquelle beim Appreiteren von Wollwaren. Färbeschwierigkeiten beruhen oft auf ungenügender Entfernung der Schlichte, meist Stärkeschlichte. Man vermeidet dies durch sorgfaltiges Entschlichten mit Viveral, einem Ferment aus tier. Bauchspeicheldrüse, oder mit Biolase, einer Bakteriendiastase. (Z. ges. Textilind. 39. 102—03. 19/2. 1936.)

—, Eine einfache Methode des Druckens von Wollgarn. Das Chloren u. das ½ bis 1½-std. Dämpfen der Wolle kann man vermeiden, wenn man den Wolldruckfarben (sauren, Palatinecht- u. Chromierungsfarbstoffen) Glyezin WD (I. G.) zusetzt; man kommt alsdann mit einer ¼ Stde. Dämpfen aus u. bekommt volle, scharfe u. egale Drucke. Gute Dienste beim Druck mit Küpenfarbstoffen leistet die synthet. Verdickung Colloresin DK, ein in W. l. Cellulosealkyläther. Bei sauren Farbstoffen wird Colloresin oft durch das Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ausgesalzen, was durch Zusatz von Rhodansalzen, Glyezin A, A., Solentwickler GA, Eg. usw. vermieden werden kann. Rezepte u. prakt. Winke. (Z. ges. Textilind. 39. 94—95. 12/2. 1936.)

S. M. Neale, Das direkte Farben von Cellulose. (Text. Colorist 57, 812—13. Dez. 1935. — C. 1936. I. 645.)

FRIEDEMANN.

Michel Kissileff, Drucken von Seide und Kunstseide in Lyoner Art. Bei diesem aus Amerika stammenden Verf. werden zum Aufbringen der Muster in Rahmen eingespannte Müllergazen aus Seide benutzt. Die Stellen, die nicht durchlässig sein sollen, werden durch Lack abgedeckt. Vf. gibt unter Heranziehung der einschlägigen Patentliteratur eine Übersicht über die Technik des Verf. (Rev. univ. Soie Text. artific. 10. 647—49. 709—11. Nov. 1935.)

H. Hausmann, Die Herstellung lichtechter Färbungen auf Jutegarn. (Text. Colorist 57. 820—22. 852. Dez. 1935. — C. 1936. I. 646.) FRIEDEMANN.

S. H. Horbury, Notizen über das Färben von Ramiefaser und Kapok. Ramie wird gewöhnlich mit substantiven Farbstoffen gefärbt, zu denen ihre Affinität etwas geringer ist als die von Baumwolle oder Jute. Man farbt bei 80—90° mit Glaubersalz u. Soda. Bas. Farbstoffe färbt man auf Tanninbrechweinstein oder mit Katanol O. Kapok wird wie Ramie gefärbt, nur muß wegen der schlechten Netzbarkeit ein Netzmittel, wie sulfoniertes Kiefernöl, zugegeben werden. Für hohe Echtheitsansprüche können Kapok u. Ramie auch mit Schwefel- oder Küpenfarbstoffen gefärbt werden. (Text. Colorist 57. 823. Dez. 1935.)

R. S. Clarence, Farben und Drucken der Cocosfaser. Zwecks Entfernung der Pektine u. Lignocellulosen kocht man mit einer Lsg. von 0,75 kg NaOH in 100 l unter Zusatz von Kresol, sulfoniertem Öl oder amerikan. Kiefernöl. Bleiche ist mit Hypochlorit, aber nur schwierig, durchführbar. Man färbt mit bas., sauren u. direkten Farbstoffen. Gedruckt wird mit den gleichen Farbstoffklassen unter Verwendung von Traganthgummi als Verdickung. (Rev. gén. Teinture, Impress., Blanchiment, Appret 13. 827—31. Dez. 1935.)

R. Brightman, Die britische Farbstoffindustrie im Jahre 1935. Fortschritts- u. Wirtschaftsbericht. (Ind. Chemist chem. Manufacturer 12. 31—35. Jan. 1936.) PANG.

R. Fraser Thomson, Neuere Entwicklungsphasen im Farbstoffgebiet. Besprechung einiger isocycl. Repräsentanten der Anthrachinonkupenfarbstoffe. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 55. 86—89. 31/1. 1936.)

MAURACH.

—, Neue Musterkarten. Acetatdirekt- u. Universalacetatfarbstoffe zeigt die Firma Kreuszler u. Co., Wiesbaden-Biebrich in einer Karte auf reiner Acetatseide u. auf

Mischgeweben aus Acetatseide mit Viscose u. Wolle. — Triatol-Chromfarbstoffe auf Halbwolle ist der Titel einer Karte der Firma Gustav Dörr u. Co., Frankfurt a. M. (Dtsch. Farber-Ztg. 72. 82. 23/2. 1936.)

Süvern.

—, Neue Farbstoffe, Musterkarten, Textilhilfsmittel. Echtrot FG Base der I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges. gibt mit Naphthol AS-SW ein klares, gelbstichiges Rot von guter Licht-, sehr guter Wasch-, Sodakoch- u. Cl-Echtheit. Die NaOH-Kochechtheit macht die Rotfarbung besonders für Artikel geeignet, die stark gewaschen werden. Die Kombination ist auch für die Apparatefarberei geeignet, da die Diazolsg. der Echtrot FG Base sich durch vorzügliche Haltbarkeit auszeichnet. Auch ein 200/aig. Färbesalz der Base ist im Handel. Echtrot FR Base gibt mit Naphthol AS-LC ein gelbstichiges, lichtechtes Rot von großer Lebhaftigkeit. Auch die Färbungen mit Naphthol AS-OL, AS-ITR u. AS-SW sind von Bedeutung. Auf die sehr gute Lichtechtheit der Naphthol AS-LC- u. ITR-Färbungen u. auf die vorzügliche Wasch-, NaOH-Koch- u. Cl-Echtheit aller Kombinationen wird hingewiesen. Die Diazolsg. der Echtrot FR Base ist sehr haltbar u. läßt sich für alle Zwecke der Naphthol-AS-Farberei benutzen. Siriuslichtblau F3GL, ein neuer, einheitlicher, substantiver Farbstoff erganzt die bekannten Siriuslichtblaumarken nach der grünen Seite hin. Er gibt auf pflanzlichen Fasern u. Kunstseide aus neutralem Salzbade schöne, grünstichige Blautone von hoher Lichtechtheit, zieht gut auf bei hohem Egalisiervermögen, hat gute Saure-, Avivier- u. Reibechtheit u. verhaltnismaßig günstige W.-, Wasch-, Schweißu. Bügelechtheit. Die W.-Echtheit kann durch Nachbehandeln mit Solidogen B verbessert werden, wobei allerdings eine geringe Beeintrachtigung der Lichtechtheit eintritt. Vistrainformationen Dezember 1935 behandeln die Anwendungsmöglichkeiten der Zellwolle in Mischung mit Baumwolle u. Wolle u. zeigen neue Stoffarten. (Appretur-Ztg. 28. 10-11. 31/1. 1936.)

G. Furlonger, Methoden der Farbmessung. (Anfang vgl. C. 1936. I. 1965.) Beschreibung des Lovibond Tintometer u. des Toussaint Colorimeter. Das Nutting Colorimeter (Herst.: ADAM HILGER, LDT.) u. das Guild Trichromatic Colorimeter (ADAM HILGER LTD.). Messung von Färbungen mit hohem Weißgeh. mit Hilfe des Hilger-Blancometer, bei dem das vom Muster kommende, durch rote, blaue oder grüne Filter durchgeschickte Licht mit dem von einer Standard-MgO-Fläche ausgesandten mit Hilfe einer photoelektr. Zelle verglichen wird. Einfacher als die beschriebenen Methoden ist die photograph. Photometrie, bei der eine Kamera am Okular eines einfachen Spektroskops angebaut wird. Technik u. Theorie der Methode. (Dyer, Text. Printer, Bleacher, Finisher 75. 13—15. 60—62. 17/1. 1936.)

Henkel & Cie. G. m. b. H., Düsseldorf, Capillaraktive Verbindungen der allgemeinen Formel RN=R'(SO<sub>3</sub>Na)<sub>n</sub> oder deren Hydrierungsprod., wobei R einen lipophilen aliphat. oder cycloaliphat. Rest mit mindestens 8 C-Atomen, insbesondere einen Fettalkohol-, Naphthylalkohol- oder Cyclohexylrest, R' einen aliphat., aromat. oder gemischten Rest u. n mindestens die Zahl 2 bedeuten. In R kann die Kohlenstoffkette auch durch S, O oder ein Heteroatom unterbrochen, wie auch durch Alkyl-, Aryl- u. Sulfogruppen substituiert sein. Erfaßt werden auch Verbb. der Formel: CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>CH<sub>2</sub>· N=CX·CY(SO<sub>3</sub>Na)<sub>2</sub> u. CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>CH<sub>2</sub>·NH·CHX·CY(SO<sub>3</sub>Na)<sub>2</sub>, wobei X u. Y entweder H, oder eine niedrigmolekulare Alkylgruppe u. n die Zahlen 6, 8, 10, 12, 14 oder 16 bedeuten. Man erhält z. B. durch Kondensation von Monodecylamin mit Acetaldehyddisulfosaure im alkal. Medium: CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>·CH<sub>2</sub>·N=CH·CH=(SO<sub>3</sub>Na)<sub>2</sub>, u. hieraus durch Hydrierung CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>·CH<sub>2</sub>·NH·CH<sub>2</sub>·CH(SO<sub>3</sub>Na)<sub>2</sub>. Verwendung als Wasch-, Reinigungs-, Emulgier-, Dispergier- u. Weichmachungsmittel. (F. P. 790 626 vom 28/5. 1935, ausg. 25/11. 1935. D. Prior. 9/7. 1934.)

I. G. Farbenindustrie Akt. Ges., Frankfurt a. M., Herstellung von capillar-aktiven Kondensationsprodukten durch Umsetzung von organ. Verbb., die eine SH-Gruppe nicht an CO oder an einem heterocycl. Ring gebunden enthalten, oder von Alkalisalzen dieser Verbb. mit mehrwertigen alkoh. Verbb., die reaktionsfähige Gruppen besitzen, derart, daß mindestens eine Sauerstoff-Ätherbindung eintritt u. wenigstens 4 Kohlenstoffatome in die SH-Verb. eingeführt werden. Geeignete Ausgangsstoffe sind aliphat., cycloaliphat., aromat. oder gemischt aliphat.-aromat. Verbb., die mindestens 6 C-Atome u. eine oder mehrere SH-Gruppen enthalten. Diese Mercaptane können auch mit Halogenen, Nitro-, Sulfonsaure-, Carbonsaure-, Äther- oder Estergruppen substituiert sein. Genannt sind z. B. Athyl-, Butyl-, Amyl-, Heptyl-, Oktyl-, Dodecyl-, Cetyl-, Oktadecyl- oder Oleylmercaptan, 7,18-Oktodekandimercaptan, Cyclo-

hexylmercaptan, Thiophenole, Thionaphthole, Thiosalicylsaure, p-Nitrothiophenol u. Benzylmercaptan. Als mehrwertige Alkoholkomponenten sind genannt Oxyde von mehrwertigen Alkoholen, z. B. Athylenoxyd oder Glycid, ferner Polyather, z. B. Polyglykoläther oder Polyglycerine, u. Halogenwasserstoffester von mehrwertigen Alkoholen u. deren Polyathern. Die Kondensation wird bei 80-200° u. unter Druck bis zu etwa 18 at, gegebenenfalls in Anwesenheit von indifferenten Lsg.- oder Verdünnungsmitteln durchgeführt. Es ist vorteilhaft in Ggw. von alkal. oder oberflächenakt. Stoffen oder von Neutralsalzen als Katalysatoren zu arbeiten; genannt sind NaOH, KOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub>, Na-Methylat, K-Athylat, NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder Bleicherden. Bei der Umsetzung werden z. B. auf 1 Mol eines Mercaptans mehrere Mol Epichlorhydrin angewandt, worauf noch eine Halogenverb. eines Polyglycerins zur Einw. gebracht wird. Die Verfahrensprodd. besitzen ein hohes Netz-, Schaum-, Wasch- u. Dispergiervermögen, sowie eine gute schutzkolloide Wrkg. Sie finden in der Textil-, Leder-,
Lack-, Papier- u. Kautschukindustrie, sowie zur Herst. von kosmet. u. pharmazeut.
Präparaten Verwendung. Soweit die Umsetzungsprodd. noch eine entständige freie OH-Gruppe besitzen, kann diese mit organ. oder anorgan. Säuren verestert oder verathert werden. - In einem geschlossenen Gefaß wird 1 g-Mol Dodecylmercaptan mit etwa 5 g-Mol Athylenoxyd (I) in Ggw. von 0,5% Na-Methylat (berechnet auf die Athylenoxydmenge) bei 140° umgesetzt. Dabei entsteht ein viesoses fl. Prod., das in W. II. ist u. folgende Formel besitzt: C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>·S·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>—(O·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>—O·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·OH. Es besitzt ein gutes Netz- u. Emulgierungsvermögen für Mineralöle, fette Ole u. Fette u. eignet sich besonders zum Waschen von Wolle in alkal. Lsg. Durch Behandlung mit Sulfonierungsmitteln wird ein Prod. erhalten, das besonders als Netzu. Dispergiermittel in der Textil- u. Lederindustrie geeignet ist. — 1 g-Mol Oleylmercaptan wird in einem Autoklaven mit etwa 10 g-Mol. I in Ggw. von NaOH bei 120° umgesetzt, wobei ein Prod. etwa der Formel:  $C_{18}H_{35} \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 - (O \cdot CH_2 \cdot CH_2)_8 - O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$  entsteht. Es ist von salbenartiger Natur, in W. l. u. geeignet, um Olein zu emulgieren. Es verhindert die Bldg. von Ca-Seifen u. dient deshalb als Zusatzmittel zu Seifen, Seifenpraparaten, Bade- u. Haarwaschmitteln. - In gleicher Weise setzt sich 1 g-Mol Cetylmercaptan mit 20 g-Mol I um, wobei sich ein wachsähnliches Prod. von etwa folgender Formel bildet:  $C_{16}H_{33}\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2$ — $(O\cdot CH_2\cdot CH_2)_{18}$ — $O\cdot CH_2\cdot CH_2$ — $(O\cdot CH_2\cdot CH_2)_{18}$ — $(O\cdot CH_2\cdot CH_2)_{1$ CH2 OH. Es ist in W. Il. u. dient als Egalisierungsmittel beim Färben von Textilien. Ein ahnliches Prod. wird bei Verwendung von 20 Mol Glycid an Stelle von I erhalten. -Aus Decylmercaptan (II) u. I oder Polyglycerinchlorid wird ein Kondensationsprod. erhalten, das insbesondere zum Waschen von Wollware geeignet ist. — 1 Mol II (K-Salz) u. 1 Mol Epichlorhydrin geben ein wachsahnliches Kondensationsprod. von der Formel:  $C_{10}H_{21} \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH \cdot OH \cdot CH_2 \cdot (O \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2OH$ , das zur Herst. von Cremes u. Salben dient. (E. P. 437 590 vom 26/2. 1934, ausg. 28/11. 1935.) M. F. MÜLLER.

American Cyanamid & Chemical Corp., New York, übert. von: Alphons O. Jaeger, Greentree, Pa., V. St. A., Herstellung von capillaraktiven Estern von aliphatischen Sulfodicarbonsäuren. Aliphat. ungesätt. Dicarbonsäureester von ein- oder mehrwertigen Alkoholen oder Phenolen oder von Verbb. mit einer alkoh. Hydroxylgruppe werden mit einem Alkalisulfit- oder -bisulfit umgesetzt oder die Sulfodicarbonsäuren werden verestert. Zur Veresterung geeignete Alkohole sind z. B. Methyl, Athyl., Propyl., Amyl., Octyl., Capryl., Laurin. u. Stearinalkohol, Cyclohexanol, Methyleyclohexanol, Borneol, Fenchylalkohol, Menthylalkohole, Furfurylalkohol, Benzylalkohol; ferner alkoh. Verbb., wie Ricinusölfettsäure, u. phenol. Verbb., wie Phenol, Kresol, Xylenol u. Naphthole. Außerdem mehrwertige Alkohole, wie Äthylen, Propylen- u. Butylenglykol, Glycerin, Polyglycerine, Pentacrithrit, sowie die Monoäther, Proglen- wie Äthylenglykol- u. Diäthylenglykolmonoäthyl- oder -butyläther. Die Prodd. besitzen gute Netz., Emulgier., Dispergier- u. Reinigungswrkg. — 1 Mol Sulfobernsteinsäure (Na- oder K-Salz) wird mit 4—5 Mol Methylalkohol in Ggw. einer geringen Menge H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> verestert. Das Na- oder K-Salz des Sulfobernsteinsäurediamylesters ist in W. 11. — 1 Mol Maleinsäurediamylester wird mit 1,05 Mol NaHSO<sub>3</sub> in Ggw. von 100 g W. bei 100° umgesetzt. Das entstandene Na-Salz des Sulfobernsteinsäurediamylesters besitzt gute Netz- u. Wascheigg. Das Ca-Salz des Esters ist in W. fast ebenso II. wie das Na-Salz. — Fumarsäuredioctylester (Kp., 180—190°) gibt mit NaHSO<sub>3</sub> das Na-Salz des Sulfobernsteinsäure wird mit Laurinalkohol in Toluollsg. verestert. Der Dilaurylester (Na-Salz) besitzt starke Emulgierwrkg. Auch der entsprechende Difenchylester ist in W. 11. — Maleinsäure wird mit dem Äthylenglykolmonobutyläther

verestert u. mit NaHSO<sub>3</sub> wird daraus das Na-Salz des Sulfobernsteinsäure-dibutoxydiāthylenglykolesters erhalten. Weitere Ester sind Sulfoadipinsäuredibenzylester, Sulfoweinsäurediphenylester, Sulfobernsteinsäureditetrahydrofurfurylester, Sulfosebacinsäuredibutylester, Sulfobernsteinsäuredistearylester, -dioleylester, -glycerinester u. -diglykolester, ferner gemischte Ester, wie Sulfobernsteinsäureäthylstearylester, der Glycerinester
der Sulfobernsteinsäure u. Essigsäure oder Phthalsäure. — Aus 2 Mol Ricinusöl u.
3 Mol Maleinsäureanhydrid wird der Neutralester hergestellt, indem 6 Estergruppen
entstehen. Mit NaHSO<sub>3</sub> wird das Sulfosuccinat hergestellt. Durch Sulfonierung mit
H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wird das Esterprod. wasserlöslich. (A. P. 2 028 091 vom 28/7. 1933, ausg.
14/1. 1936.)

Standard Oil Development Co., Delaware, übert. von: John C. Bird, Elizabeth, N. J., Gewinnung von stark netzend wirkenden Mineralölsulfonsäuren aus Säureschlamm, der bei Verwendung von asphalt. oder schweren Schmier- u. Rückstandsölen erhalten wird. Der Schlamm wird zunächst mit W. gewaschen, neutralisiert u. dann mit wss. A. (30—60% jg.) verrührt. Beim Stehen findet Schichtenbldg. statt. Eine teerige Schicht, eine Schicht anorgan. Salze u. die wss.-alkoh. Sulfonatlsg. Letzte wird nach dem Abtrennen zur Trockne gedampft. Es bleibt das gereinigte Na-Sulfonat zurück. An Stelle von A. können auch andere OH-Gruppen enthaltende Lösungsmm., wie Methyl-, Isopropyl-, Butyl-, Amyl-, Benzylalkohol, Äthylenglykol, Phenol, Kresole, Aldehyde, Ketone oder Ester, verwendet werden. (A. P. 2028 185 vom 9/1. 1932, ausg. 21/1. 1936.)

I. G. Farbenindustrie Akt. Ges., Frankfurt a. M., Triazinderivat. Man setzt langsam 18,5 kg Gyanurchlorid, gel. in 200 Chlf., bei 15—20°, zu 40,5 kg Polyathylendianingemisch (Kp., 90—250°) in 100 kg Chlf. u. 80 kg 10-n. HCl. Dann wird die Säure mit konz. Lsg. von 160 krystallin. Na-Acetat abgestumpft u. mit 58 Soda neutralisiert. Das Prod., Öl, bildet mit in W. unl. Farbstoffen unl. Lacke, ist Nachbehandlungsmittel zur Verbesserung der Echtheit von Färbungen. (Schwz. P. 179 945 vom 14/3. 1934, ausg. 2/12. 1935. D. Prior. 18/3. 1933. Zus. zu Schwz. P. 176 023; C. 1936. I. 1512.) ALTP.

American Lecithin Co., Cleveland, Oh., übert. von: Paul Bolen, Antlanta, Ga., V. St. A., Färben mit Küpen- und Schwefelfarbstoffen, dad. gek., daß man alkal. Färbeküpen verwendet, die geringe Mengen Lecithin enthalten. — Beschrieben ist das Färben mit Küpenfarbstoffen aus der alkal. Hydrosulfitküpe u. mit Schwefelfarbstoffen aus dem Natriumsulfitbade. (A. P. 2020 496 vom 16/5. 1932, ausg. 12/11. 1935.) SCHMALZ.

Soc. An. des Matières Colorantes & Produits Chimiques de Saint-Dénis, Paris, und Robert Lantz, Frankreich, Drucken und Färben mit Azofarbstoffen, dad. gek., daß man Gemische aus 1-antidiazobenzolsulfonsauren Alkalisalzen, die in 4-Stellung eine Acylaminogruppe u. in 2,5-Stellung Halogen, Alkyl- oder Alkoxygruppen enthalten, u. Oxyverbb., die in der der OH-Gruppe benachbarten Stellung kuppeln, auf die Faser bringt u. den Farbstoff in üblicher Weise durch Belichten entwickelt.—Als Diazokomponenten kommen nach den Beispielen 1-Amino-2,5-diathoxy- oder -2-methyl-5-methoxy-4-benzoylamino- oder -4-acetylaminobenzol, als Azokomponenten 2,3-Oxynaphthoesäure- u. Diacetessigsäurearylide zur Verwendung. Die Farbstoffe konnen auf Kunstseide aus umgefällter Cellulose, auf Acetatseide, Seide oder Wolle sowie auf Baumwolle hergestellt werden. (E. P. 440 144 vom 17/12. 1934, ausg. 16/1. 1936. F. Prior. 6/9. 1934.)

Imperial Chemical Industries Ltd., London, Abziehen von Farbungen, gek. durch die Verwendung von Abziehbädern aus wss. Lsgg. von Salzen quartärer Phosphoniumverbb. oder tertiärer Sulfoniumverbb., die mindestens eine Kette von mindestens 10 C-Atomen enthalten. Die Bäder können noch Säuren, Alkalien, Red.-Mittel, I. Seifen oder andere Reinigungsmittel oder mehrere dieser Mittel enthalten. — Beschrieben ist das Abziehen von Eisfarben, Kupenfarbungen, Tanninbeizenfarbungen, Alizarinfarbungen, u. a. auch von Eisfarben auf Seide. — Verwendet werden nach den Beispielen: Dimethyleetylsulfoniummethylsulfat, Hexadecyltriäthylphosphoniumbromid, Dimethylbexadecylsulfoniummethylsulfat. (F. P. 791 217 vom 12/6. 1935, ausg. 6/12. 1935. E. Prior. 12/6. 1934.)

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Wilhelm Fitzky und Franz Henle), Darstellung von Chlor- und Bromverbindungen der p-Aminophenylalkyläther, in denen das Halogen in o-Stellung zur Aminogruppe eingetreten ist, dad. gek., daß man Alkoxycarbanilsaureester der Zus. [RO·CO·NH] CoH4·[X], worin R für eine Alkyl- u. X für eine Alkoxygruppe steht, der Einw. von chlorierenden oder bromierenden Mitteln unterwirft u. die erhaltenen kernhalogenierten Prodd. mit ver-

seifenden Mitteln aufspaltet. — Aus p-Mcthoxyphenylurethan in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> mit Sulfurylchlorid bei 10—30° das chlorierte Urethan, F. 50—52°, das mit 25°/₀ig. NH<sub>3</sub> (7 Stdn., 150°) 3-Chlor-4-amino-1-methoxybenzol liefert, Öl, F. der Acetylverb. 114°. — Aus p-Äthoxyphenylurethan in Eg. mit Br<sub>2</sub> die Bromverb., F. 33—35°, hieraus mit NH<sub>3</sub> 3-Brom-4-amino-1-athoxybenzol, Kp<sub>-12</sub> 150°, F. der Acetylverb. 97°. Die entsprechendo 3-Chlorverb. hat als Acetylderiv. F. 99°. — p-Butyloxyphenylurethan vom F. 91—94° (aus p-Aminophenyl-n-butylather, Kp<sub>-7</sub> 152—154°) liefert ebenso 3-Chlor-4-amino-1-butyloxybenzol, Kp<sub>-10</sub> 165—170°. — Zwischenprodd. für Farbstoffe. (D. R. P. 621 710 Kl. 12 q vom 5/1. 1933, ausg. 12/11. 1935.)

Imperial Chemical Industries Ltd., England, Herstellung von Nitronaphthylaminen. Man nitriert α-Naphthylphthalimid (I) u. spaltet den Phthalsäurerest ab. Z. B. gibt man 273 g I bei 15° allmählich zu 450 g HNO<sub>3</sub> (D. 1,45), rührt 1 Stde., gießt in W., filtriert u. erhitzt den Rückstand im Autoklaven mit 720 g NH<sub>3</sub>-Lsg. (D. 0.9) 1 Stde. auf 120°. Beim Trennen des entstandenen Amingemisches mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> erhält man 8-Nitro-1-aminonaphthalin vom F. 97°, 5-Nitro-1-aminonaphthalin u. etwas 4-Nitro-1-aminonaphthalin. Zu dem gleichen Ergebnis gelangt man, wenn man von α-Naphthyl-4-chlor-, -3,4-dichlor-, -3,6-dichlor-, -3-nitro- oder -4-nitrophthalimid ausgeht. Die Verbb. dienen zur Herst. von Farbstoffen. (F. P. 789 905 vom 10/5. 1935, ausg. 8/11. 1935. E. Prior. 11/5. 1934.)

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Darstellung von Ketonen der

Anthracenreihe, indem man Verbb. der Zus. A-CO-C-X, worin A ein Rest der Anthracen-

reihe, X gleich H, Alkali- oder Erdalkalimetall, R<sub>1</sub> freie oder veresterte Carboxylgruppe, R<sub>2</sub> gleich H, Acyl, freie oder veresterte Carboxylgruppe, mit sauren oder alkal. verseifenden Stoffen behandelt. Hierbei werden R<sub>1</sub> oder R<sub>2</sub> oder beide abgespalten. Ausgangsstoffe sind z. B. Verbb., die man durch Kondensation eines Carbonsäurechlorids der Anthracenreihe mit Verbb. aus Malon- oder Acylessigsäureestern u. Alkali oder Erdalkali erhält. Die Stoffe können, wenn sie in dem Verseifungsmittel wl. oder unl. sind, z. B. mittels der Na-Salze alkylierter Naphthalinsulfonsäuren suspendiert werden. — Z. B. gibt man 20 (Teile) der Verb. von der Zus. A [aus Anthrachinon-2-carbonsäurechlorid (I), Acetessigester u. Alkalialkoholat] in 300 78% of gig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 90—95%, gießt nach 15 Min. in W., wäscht den Nd. mit wss. NH<sub>3</sub>-Lsg. 2-Acetoanthrachinon (II), farblose Nadeln aus Methylalkohol. — Aus B [gewonnen aus 2-Chloranthrachinon-3-carbonsäurechlorid (III), Malonester (IV) u. Alkoholat] u. 90% of gi. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 2-Chlor-3-acetoanthrachinon (V), farblose Nadeln aus A., F. 154—156%, ll. in organ. Lösungsmm., l. in 96% of gi. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit gelber, in alkal. Na-Hydrosulfitlsg. mit grüner Farbe. — Aus dem Rk.-Prod. von 1,4-Dichloranthrachinon-2-carbonsäurechlorid u. IV 1,4-Dichlor-2-acetoanthrachinon, ll. in Methylalkohol u. A., aus Aceton gelbe, feste Schuppen vom F. 182—183%. — Aus dem Kondensationsprod. von 1-Nitroanthrachinon-2-carbonsäurechlorid. VI) u. IV 1-Nitro-2-acetoanthrachinon (VII), farblose Nadeln vom F. 255—257% aus Chlorbenzol, hieraus durch Red. 1-Amino-2-acetoanthrachinon. — Aus B mittels 5% of g. wss. NaOH-

Lsg. u. NaHSO<sub>3</sub> u. Oxydation mit Luft die Verb. C, hieraus durch Verseifung V. — Aus Rk.-Prod. von Bz.-Benzanthroncarbonsaurechlorid u. IV Bz.-Acetobenzanthron, gelbe Nadeln vom F. 174—175° aus Bzl., hieraus durch Oxydation mit NaOCl-Lsg. Bz.-Benzanthroncarbonsaure. — Aus dem Rk.-Prod. von Thiazolanthron-2-carbonsaurechlorid u. IV 2-Acetothiazolanthron, gelbe Nadeln aus Trichlorbenzol. — Aus B mit Methylschwefelsaure die Verb. D, wl. in Alkalien, zl. in wss. Pyridin; beim Erwarmen ihrer

Lsg. in 96%, ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> entsteht unter CO<sub>2</sub>-Entw. V. — Aus dem Rk.-Prod. von Anthracen-2-carbonsäurechlorid, Na-Malonsäureester, IV u. wasserfreiem A. 2-Acetoanthracen. Aus dem Rk.-Prod. von 2-Chloranthracen-3-carbonsäurechlorid u. IV 2-Chlor-3-acetoanthracen. — Aus dem Rk.-Prod. von III, IV u. Ca-Alkoholat V bei saurer Verseifung; bei alkal. Verseifung erhält man die Verb. C. — Aus dem Rk.-Prod. von VI, Mg-Malonester (IX) u. A. VII. — Aus I, Mg-Acetessigester II. — Aus dem Rk.-Prod. von 1,4-Dichloranthrachinon-6-carbonsäurechlorid u. IX 1,4-Dichlor-6-acetoanthrachinon, gelbe Nadeln vom F. 235° aus Chlorbenzol. — Farbstoffzwischenprodd. (F. P. 789 247 vom 25/4. 1935, ausg. 25/10. 1935. D. Priorr. 27/4. u. 21/7. 1934.)

Imperial Chemical Industries Ltd., London, Herstellung von Farbstoffen, dad. gek., daß man Komponenten verwendet, die eine lange aliphat. Kette als Kernsubstituenten in einem Arylrest enthalten. — Die Herst folgender Azofarbstoffe ist beschrieben: 1-Amino-4-dodecylbenzol (I)  $\rightarrow 1$ -(4'-Sulfophenyl)-3-methyl-5-pyrazolon oder 1-(2'-, 5'-Dichlor-4'-sulfophenyl)-3-methyl-5-pyrazolon oder 1-(4'-Sulfophenyl)-5-pyrazolon-3-carbonsäure oder 2-Oxynaphthalin-8-sulfonsäure oder 2-Oxynaphthalin-6,8-disulfonsaure oder 1-Oxynaphthalin-3,6-disulfonsaure oder 2-Aminonaphthalin-6,8-disulfonsäure oder 2-Aminonaphthalin-8-sulfonsaure (II) oder 2-Amino-8-oxynaphthalin-6-sulfonsaure oder 2-Amino-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure oder 1-Amino-8-oxynaphthalin-2,4-disulfonsäure oder 1-Acetylamino-8-oxynaphthalin-3,6-disulfonsäure oder 1-Butyrylamino-8-oxynaphthalin-4,6-disulfonsäure oder 2-Acetylamino-8-oxynaphthalin-6-sulfonsäure oder 1-Benzoylamino-8-oxynaphthalin-3,6-disulfonsaure;  $I \rightarrow \hat{I}$ ,3-Dioxybenzol  $\leftarrow$  1-Aminobenzol-2,5-disulfonsaure; 1-Amino-2-methyl-4-dodecylbenzol \rightarrow II; Anilin \rightarrow 1-(4'-Dodecylbenzoylamino)-8-oxynaphthalin-3,6-disulfonsäure; 1-Aminobenzol-4-sulfonsäure  $\rightarrow$  2-Dodecyl-1-oxynaphthalin. — Weiter ist die Herst. folgender Farbstoffe beschrieben: 10 g 1,3-Dibrom-4-aminoanthrachinon, 13,5 g I, 2,5 g K-Acetat, 0,2 g Cu-Acetat u. 20 g Pyridin werden unter Rühren 24 Stdn. auf 115—120° erhitzt. Beim Abkühlen auf 30° scheidet sich 2-Brom-I-amino-4-(4'-dodecylamino)-anthrachinon ab (nach dem Aufarbeiten krystallin. Pulver F. 130-131°, l. in k. Bzl. mit blauer Farbe). Durch Behandeln mit Na-Sulfit in üblicher Weise erhält man die Sulfonsäure. Durch energ. Sulfonieren mit Oleum erhält man stärker sulfonierte Farbstoffe; aus 6,7 g 4-Brom-2-chlor-1-aminoanthrachinon u. 12,8 g 1-Amino-4-cetylbenzol erhalt man 2-Chlor-1-amino-4-(4'-cetylphenylamino)-anthrachinon u. durch Behandeln mit Na-Sulfit oder Oleum, wie vorstehend, sulfonierte Farbstoffe; aus 7,6 g 1,3-Dibrom-4-aminoanthrachinon u. 14 g I-Amino-4-octodecylbenzol erhalt man einen in Bzl. mit blauer Farbe l. Farbstoff, der durch Erhitzen mit Na-Sulfit u. Oleum ebenfalls sulfoniert werden kann. Diese sulfonierten Anthrachinonfarbstoffe farben Wolle waschecht blau. - Durch Erhitzen cines Gemisches von 72 g Leukochinizarin, 187 g I, 40 g Borsäure u. 360 g Kresol auf 100° während 2 Tagen erhält man 1,4-Di-(4'-dodecylphenylamino)-anthrachinon, das mit Oleum sulfoniert werden kann. Die Sulfonsaure farbt Wolle grün. — 12,36 g 2-Nitro-4'-aminodiphenylamin-4-sulfonsäure u. 11,66 g Athylbenzylsulfonsäure werden in 200 g W., enthaltend 4,86 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, gel. Nach Abkühlen der Lsg. oxydiert man durch Zusatz einer Lsg. von 7,9 g Na-Bichromat u. 9,11 g  $\rm H_2SO_4$  94 $^{\rm 0}/_{\rm 0}$ ig in 60 g W. Zu dieser gefärbten Fl., die Indamin enthält, gibt man eine Lsg. von 14,52 g 1-amino-4-dodecylbenzolsulfonsaurem Na (III) in 100 g W. u. oxydiert nochmals mit Chromsaure bei 90-950, bis man eine violettrote klare Lsg. erhalt. Dann fügt man 2,73 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> wasserfrei, dann 7 g Fe-Pulver hinzu u. halt die Temp. 2 Stdn. lang auf 60°. Nach dem Filtrieren salzt man das Safranin als bronzeglanzendes Pulver von brauner Farbe ab, das Wolle in blauroten Tönen von weitaus besserer Waschechtheit als bekannte Farbstoffe dieser Art farbt. — 25 g A., 125 g W., 18,15 g III u. 10,12 g 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol werden unter Zusatz von 10 g Kreide 4 Stdn. am Rückflußkühler erhitzt. Man filtriert ab u. verteilt das Filtrat in 200 g W., sauert mit HCl an u. filtriert die Nitrodiphenylaminsulfonsaure ab, die Wolle aus saurem Bade in gelben Tönen farbt. — Durch Erhitzen von 32 g *1-Brom-4-methylaminoanthrachinon* mit 80 g *4-Dodecyl-1-oxybenzol* unter Zusatz von 6 g NaOH-Pulver auf 170—180° während 5 Stdn. erhält man einen Farbstoff, der sich in Bzl. mit rotblauer Farbe löst u. mit Oleum sulfoniert wird. Die Sulfonsaure farbt Wolle aus neutralem oder saurem Bade in blauroten, waschechten Tönen; aus 1-Brom-4-aminoanthrachinon-3-sulfonsäure u. 4-Dodecyl-1-thiophenol erhalt man einen Farbstoff, der Wolle ebenfalls waschecht blaurot farbt. -Die Farbstoffe sind wasserlöslich u. neigen zur Gelbldg. Als saure Farbstoffe angewendet, besitzen sie eine bemerkenswerte Wasch- u. Pottingechtheit u. konnen daher an Stelle von Chromfarbstoffen verwendet werden, vor denen sie den Vorzug

der einfacheren farber. Anwendungsweise besitzen. Sie farben je nach Zus. in den verschiedensten Tonen. (F. P. 791 902 vom 28/6. 1935, ausg. 19/12. 1935. E. Prior. 28/6. 1934.)

SCHMALZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Karl Zahn und Heinrich Koch, Frankfurt a. M.-Höchst), Darstellung von sauren Wollfarbstoffen. 1-Amino-4-halogenanthrachinon-2-sulfonsauren setzt man mit Aminoaralkylalkylsulfonen um. Die erhaltenen Farbstoffe egalisieren gut. Das Na-Salz der 1-Amino-4-bromanthrachinon-2-sulfonsäure (I) erhitzt man mit o-Aminobenzylmethylsulfon (II), Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaHCO<sub>3</sub> u. CuCl in W. mehrere Stdn. auf 65-75°, beim Kuhlen scheidet sich das Na-Salz des Farbstoffes in derben Krystallen ab; er farbt Wolle aus saurem Bade rotstichig blau. — II erhält man durch mehrstd. Erhitzen von o-Nitrobenzulchlorid mit methansulfinsaurem Na in CH3OH, Absaugen des o-Nitrobenzylmethylsulfons, F. 121°, u. Red. zu II, F. 117-118°. Aus I u. m-Aminobenzylmethylsulfon (darstellbar aus m-Nitrobenzylchlorid; m-Nitrobenzylmethylsulfon, F. 1210, m-Aminobenzylmethylsulfon, F. 126°) erhält man einen Wolle blau färbenden Farbstoff. Der Farbstoff aus I u. p-Aminobenzylmethylsulfon (darstellbar aus p-Nitrobenzylchlorid; p-Nitrobenzylmethylsulfon, F. 171-1720, p-Aminobenzylmethylsulfon, F. 1700) farbt Wolle blau. Der Farbstoff aus I u. o-Aminobenzyläthylsulfon (darstellbar aus o-Nitrobenzylchlorid u. äthansulfinsaurem Na in CH<sub>3</sub>OH, u. Red. des o-Nitrobenzyläthylsulfons, F. 84—85° zu o-Aminobenzyläthylsulfon, F. 113°) färbt Wolle rotstichig blau. Der Farbstoff aus I u. m-Aminobenzyläthylsulfon, F. 105°, färbt Wolle blau, der aus I u. p-Aminobenzylathylsulfon (darstellbar aus p-Nitrobenzylchlorid; p-Nitrobenzyläthylsulfon, F. 133 bis 134°, p-Aminobenzyläthylsulfon, F. 113—115°) blau, der aus I u. I-(Methylsulfonyl)-2-(4'-aminophenyl)-äthan oder aus 1-(Athylsulfonyl)-2-(4'-aminophenyl)-äthan grünstichigblau, der aus I u. 3-Amino-4-methoxybenzylmethylsulfon blau, der aus I u. 3-Amino-6-methoxybenzyläthylsulfon blau, der aus I u. 3-Amino-6-methoxybenzylmethylsulfon grunstichigblau. - 1-(Methylsulfonyl)-2-(4'-aminophenyl)-äthan erhalt man aus 1-Brom-2-(4'-nitrophenyl)-athan; 1-(Methylsulfonyl)-2-(4'-nitrophenyl)-äthan, F. 142 bis 143°, 1-(Methylsulfonyl)·2-(4'-aminophenyl)-äthan, F. 98—99°. 1-(Athylsulfonyl)·2-(4'-nitrophenyläthan), F. 65°. 1-(Athylsulfonyl)·2-(4'-aminophenyl)-äthan, F. 86—87°. 5-Amino-4-methoxybenzylmethylsulfon erhalt man aus 3-Nitro-4-methoxybenzylmethylsulfon, F. 158—159°; 3-Amino-4-methoxybenzylmethylsulfon, sulfon, F. 90-910. 3-Amino-6-methoxybenzyläthylsulfon erhalt man aus 3-Nitro-6-methoxybenzylchlorid; 3-Nitro-6-methoxybenzyläthylsulfon, F. 139-1400; 3-Amino-6-methoxybenzylathylsulfon, F. 1430. 3-Amino-6-methoxybenzylmethylsulfon erhalt man aus 3-Nitro-6-methoxybenzylchlorid; 3-Nitro-6-methoxybenzylmethylsulfon, F. 110-1110; 3-Amino-6-methoxybenzylmethylsulfon, F. 102—103°. (D. R. P. 623 883 Kl. 22 b vom 20/5. 1934, ausg. 9/1. 1936. Zus. zu D. R. P. 584 872; C. 1933. II. 3487.) Franz. I. R. Geigy, Akt.-Ges., Basel, Schweiz, Herstellung eines Azofarbstoffs, dad. gek.,

I. R. Geigy, Akt.-Ges., Basel, Schweiz, Herstellung eines Azofarbstoffs, dad. gek., daß man diazotierte 4-Nitro-2-amino-1-oxybenzol-6-sulfonsäure mit 4-Isopropyl-1-oxybenzol kuppelt u. den Farbstoff gegebenenfalls in seine komplexe Cr-Verb. überführt.— Der Farbstoff färbt Wolle aus saurem Bade in gelbbraunen Tönen, die durch Chromieren in ein sattes gedecktes Braun übergehen. (Schwz. P. 178 818 vom 5/11. 1934, ausg. 2/12. 1935.)

I. R. Geigy, Akt.-Ges., Basel, Schweiz, Herstellung von Azofarbstoffen. Zu F. P. 786 775; C. 1936. I. 1322 ist folgendes nachzutragen: Es können noch folgende Azofarbstoffe hergestellt werden: 1-Amino-2,4-dinitro-6-chlorbenzol oder 1-Amino-2,4-dinitro-6-brombenzol  $\rightarrow 1$ - $\beta$ , $\gamma$ -Dioxypropylamino-2-methoxy-5-methylbenzol. — Die Farbstoffe farben Acetatseide in blauvioletten, rein weiß atzbaren Tonen u. sind auch zum Farben von Lacken geeignet. (Schwz. PP. 179 326—179 328 vom 7/4. 1934, ausg. 16/11. 1935. Zus. zu Schwz. P. 175 355; C. 1936. I. 1322.) SCHMALZ.

Chemische Fabrik vorm. Sandoz, Basel, Schweiz, Herstellung von Azofarbstoffen, dad. gek., daß man diazotierte 1-Aminoacylaminobenzol-2-carbonsäuren von der Zus. A,

$$(A) \underbrace{ \begin{array}{c} COOH \\ N-X \\ R \end{array}}$$

worin R = H oder Alkyl ist, X eine  $SO_2$ oder CO-Gruppe bedeutet u. der die diazotierbare  $NH_2$ -Gruppe enthaltende Bzl.-Kern noch
Methylgruppen enthalten kann, mit I-(Chlorsulfophenyl)-3-methyl-5-pyrazolonen kuppelt.

Die Herst. folgender Farbstoffe ist beschrieben: 1-(3'-Aminobenzolsulfoylamino)- oder 1-(3'-Aminobenzolsulfoylamino)- oder 1-(5'-Amino-2'-methylbenzolsulfoylamino)- oder 1-(5'-Amino-2'-methylbenzolsulfoyl-N-methylamino)- oder 1-(4'-Aminobenzolsulfoylamino)-ben-

zol-2-carbonsāure  $\rightarrow$  1-(2',5'-Dichlor-4'-sulfophenyl)- oder 1-(2'-Chlor-5'-sulfophenyl)- oder 1-(2',5'-Dichlor-3'-sulfophenyl)-3-methyl-5-pyrazolon. — Die Farbstoffe färben Wolle sowohl aus saurem Bade als auch nachchromiert gelb. (D. R. P. 623 910 Kl. 22 a vom 5/8. 1931, ausg. 7/1. 1936.)

Chemische Fabrik vorm. Sandoz, Basel, Schweiz, Herstellung von Azofarbstoffen, dad. gek., daß man 2-Aminobenzol-I-carbonsäuresulfonsäurearylide, die im Arylidrest cine COOH-Gruppe enthalten u. in denen das zweite Amid-H-Atom durch Alkyl, Aralkyl oder Aryl ersetzt sein kann, mit Pyrazolonderivv. ohne wasserlöslich machende Gruppen kuppelt. — Die Herst. des Farbstoffes 2-Aminobenzol-I-carbonsäure-5-sulfonsäurephenylamid-2'-carbonsäure -> 1-Phenyl 3-methyl-5-pyrazolon ist beschrieben. Der Farbstoff färbt Wolle nachehromiert oder nach dem Metachromverf. licht-, walk- u. pottingecht gelb. (Schwz. P. 176 923 vom 17/7. 1934, ausg. 16/8. 1935.) Schmalz.

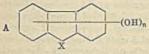
Chemische Fabrik vorm. Sandoz, Basel, Schweiz, Herstellung von Azofarbstoffen, dad. gek., daß man aromat. oder heterocycl. Diazoverbb., welche in o-Stellung zur

Diazoniumgruppe die Gruppe A enthalten, worin acyla  $SO_2$ -alkyl,  $SO_2$ -aryl oder  $SO_2$ -aralkyl u. acyl b einen beliebigen organ. -N<acyl a Acylrest darstellt, mit beliebigen Azokomponenten vereinigt, die in o-Stellung zu einer OH-, Alkoxy-, COOH-, NH2-, Alkylamino-, Aralkylamino- oder Arylaminogruppe kuppeln, die so erhaltenen Azofarbstoffe zwecks Abspaltung der Gruppe acyl b mit verseifenden Mitteln u. dann gegebenenfalls mit metallabgebenden Mitteln behandelt. — Die Herst. folgender Farbstoffe ist beschrieben: 2-Di-(4'-methylphenylsulfoylamino)-5-methyl-1-aminobenzol (I) + 1-(4'-Sulfophenyl)-3-methyl-5-pyrazolon (II), Abspaltung der 4'-Methylphenylsulfoylaminogruppe b, auch Cr-Verb.; I + 1-(2',5'-Dichlor-4'-sulfophenyl)-3-methyl-5-pyrazolon (X) oder 1-Oxymaphthalin-4-sulfonsture (III) oder 1-Oxynaphthalin-3- oder -5-sulfonsäure oder 2-Oxynaphthalin-6-sulfonsaure (IV) oder 2-Oxynaphthalin-7-sulfonsäure, Abspaltung von b;  $I \rightarrow I$ -Oxynaphthalin-3,6-disulfonsäure, Abspaltung von b; 2-N-Acetyl-(4'-methylphenylsulfoylamino)-5-methyl-I-aminobenzol  $\rightarrow$  III, Abspaltung der Acetylgruppe; 2-Di-(4'-methylphenylsulfoylamino)-5-chlor-I-aminobenzol (V)  $\rightarrow$  IV, Abspaltung von b;  $V \rightarrow$  2-Oxynaphthalin-6,8-disulfonsaure, Abspaltung von b, auch Cr-Verb.; 1-Aminobenzol-4-sulfonsaure  $\rightarrow$  1,3-Dioxybenzol (VI)  $\leftarrow$  V, Abspaltung von b, auch Cr-Verb.; 2-Di-(4'-methylphenylsulfoylamino)-1-aminobenzol-5-sulfonsäure (VII)  $\rightarrow$  2-Oxynaphthalin (VIII), Abspaltung von b; VII  $\rightarrow$  1,3-Diaminobenzol (IX) oder 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon, Abspaltung von b; V  $\rightarrow$  III, Abspaltung von b; 1-Di-(4'-Methylphenylsulfoylamino)-2-aminonaphthalin-4-sulfonsaure - II, Abspaltung von b; VII - VI, Abspaltung von b; VII + VI + VII, Abspaltung von b; Salicylsaure + 4,4'-Diaminodiphenyl + VI + 1-(4'-Methylphenylsulfoylamino)-1-aminobenzol-5-sulfonsaure, auch Cu-Verb.; 4-Nitro-2-amino-1-oxybenzol  $\rightarrow$  IX  $\leftarrow$  VII, Abspaltung von b; VII  $\rightarrow$  4-Methyl-1-oxybenzol oder I-Acetylamino-4-oxybenzol, Abspaltung von b; 2-Di-(4'-methylphenylsulfoylamino)-1-aminobenzol  $\rightarrow$  III, Abspaltung von b; V  $\rightarrow$  1-Amino-8-oxynaphthalin-4-sulfonsäure, Abspaltung von b; 2-Di-(4'-methylphenylsulfoylamino)-5-methyl-3-nitro-1-aminobenzol → III. Abspaltung von b; III ← 2-Di-(4'-methylphenylsulfoylamino)-5-methyl-1,3-diaminobenzol + III, Abspaltung von b; I + 1-(2'-Methyl-3'-amino-5'-sulfophenyl)-3-methyl-5-pyrazolon, Abspaltung von b, gegebenenfalls - III oder 1-(2',5'-Dichlor-4'sulfophenyl)-3-alhyl-5-pyrazolon; 2-Di-(4'-methylsulfoylamino)-1-aminonaphthalin-6sulfonsaure - VIII, Abspaltung von b. - Die Farbstoffe können je nach Zuszum Farben von pflanzlichen u. tier. Fasern, von Leder oder zur Lackbereitung verwendet werden. (F. P. 792 900 vom 24/7. 1935, ausg. 11/1. 1936. D. Prior. 28/7. 1934.)

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Herstellung von Azofarbstoffen, dad. gek., daß man diazotierte Nitroaroyl-m-oder-p-arylendiamine mit aromat. o-Oxycarbonsauren oder 1-Aryl-5-pyrazolon-3-carbonsauren oder deren Derivv. (I), die keine NH<sub>2</sub>-Gruppen enthalten, kuppelt, die NO<sub>2</sub>-Gruppe reduziert, die entstandenen Aminoazoverbb. weiter diazotiert u. mit I oder N-substituierten Aminoaphtholsulfonsauren kuppelt. — Die Herst. folgender Farbstoffe ist beschrieben: 1-Phenyl-5-pyrazolon-3-carbonsaure (III) + 1-(4'-Nitrobenzoylamino)-4-aminobenzol (II), Red. von NO<sub>2</sub> zu NH<sub>2</sub> + III oder 1-(5'-Nitrophenyl)-5-pyrazolon-3-carbonsaure, Red. von NO<sub>2</sub> zu NH<sub>2</sub>; Salicylsaure oder 6-Methyl-1-oxybenzol-2-carbonsaure (VI) + 1-Amino-4-nitrobenzol, Red. von NO<sub>2</sub> zu NH<sub>2</sub>. Kondensation mit 4-Nitrobenzoylchlorid, Red. von NO<sub>2</sub> zu NH<sub>2</sub> + III oder IV oder 2-(4'-Aminobenzoylamino)-5-oxymaphthalin-7-sulfonsaure (V) oder 2-(4'-

Aminobenzoyl-N-methylamino)-5-oxynaphthalin-7-sulfonsaure;  $VI \leftarrow 1-(3'-Aminobenzoyl-1)$ amino)-4-aminobenzol \rightarrow III oder IV; 1-(6'-Sulfo-2'-naphthyl)-5-pyrazolon-3-carbonsäureester + II oder 1-(3'-Aminobenzoylamino)- oder 1-(4'-Aminobenzoylamino)-3-aminobenzol -> 2-Benzoylamino-5-oxynaphthalin-7-sulfonsaure oder IV oder V. - Die Farbstoffe farben pflanzliche Fasern je nach Zus. in gelben bis roten, neutral oder alkal. weiß atzbaren Tönen. Sofern sie eine NH2-Gruppe enthalten, können sie auf der Faser diazotiert u. entwickelt werden. (F. P. 791 599 vom 21/6. 1935, ausg. 13/12. 1935. D. Prior. 27/6. 1934.)

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Herstellung von Azofarbstoffen, dad. gek., daß man Azofarbstoffe aus diazotierten, zur Herst. metallhaltiger Azofarbstoffe geeigneten aromat. Diazoverbb. u. Azokomponenten von der Zus. A, worin X = S, O,  $CH_2$  oder CH = CH u. n = 1 oder 2 ist,



kuppelt u. die so erhaltenen Azofarbstoffe gegebenenfalls in Metallkomplexverbb. umwandelt. - Die Herst. folgender Farbstoffe ist beschrieben: 6-Nitro-2-amino-1-oxybenzol-4-sulfonsäure (I) > 3-Oxydiphenylensulfid;

2-Aminobenzol-1-carbonsaure-5-sulfonsaure  $\rightarrow$  3-Oxydiphenylenoxyd (II), auch Cr-Verb.; 1-Amino-2-oxy-6-nitronaphthalin-4-sulfonsaure  $\rightarrow$  II; 4-Nitro-2-amino-1-oxybenzol-6-sulfonsäure (III)  $\rightarrow$  3-Oxydiphenylenoxyd-2-carbonsäure; 1-Amino-4-nitrobenzol-6-carbonsäure  $\rightarrow$  3-Oxydiphenylenoxydmono- (wahrscheinlich 2-)-sulfonsäure; II  $\leftarrow$  4,4'-Diaminodiphenyl-3,3'- $dicarbons\"{a}ure \rightarrow 1$ -(4'-Sulfophenyl)-3-methyl-5- $pyrazolon; I <math>\rightarrow 6$ -Brom-3-oxydiphenylenoxyd; I  $\rightarrow$  3-Oxyphenanthren; I  $\rightarrow$  2-Oxyfluoren; III  $\rightarrow$  3,6-Dioxydiphenylenoxyd + III; III + II. - Die l. Farbstoffe farben je nach Zus. Wolle oder Baumwolle, u. zwar braun bis braunviolett bis braunschwarz. Die unl. Farbstoffe lösen sich in organ. Lösungsmm., wie Pyridin, u. dienen zum Färben von Lacken. (F. P. 791 635 vom 22/6. 1935, ausg. 14/12. 1935. D. Prior. 27/6. 1934.) SCHMALZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Herstellung von Azofarbstoffen, dad. gek., daß man diazotierte 2-Aminobenzol-1-carbonsauren, die in 6-Stellung einen Substituenten mit Ausnahme von Halogen enthalten können, mit 1-Sulfonaphthyl-3-methyl-5-pyrazolonen oder -5-pyrazolon-3-carbonsaureestern kuppelt u. die Farbstoffe gegebenenfalls mit Cr-abgebenden Mitteln behandelt. — Die Herst. folgender Farbstoffe ist beschrieben: 2-Aminobenzol-1-carbonsäure oder 4-Chlor- oder 5-Chlor-2-aminobenzol-1-carbonsäure oder 2-Aminobenzol-1-carbonsäure-4-sulfonsäure -> 1-(4'-Sulfo-I'-naphthyl)- oder 1-(5'-Sulfo-1'-naphthyl) - oder 1-(1'-Sulfo-2'-naphthyl)- oder 1-(7'-Sulfo-1'-naphthyl)- oder I-(6'-Sulfo-2'-naphthyl)-3-methyl-5-pyrazolon oder Ester der entsprechenden 1-Sulfonaphthyl-5-pyrazolon-3-carbonsäuren. — Die Farbstoffe färben Wolle als Cr-Verb. in gelben bis rotgelben Tonen. (F. P. 792 715 vom 20/7. 1935, ausg. 9/1. 1936. D. Prior. 20/7. 1934.) SCHMALZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Herstellung von Monoazofarbstoffen, dad. gek., daß man Diazoverbb. von 2-Aminobenzol-I-carbonsäure (I) oder deren Derivv. oder 2-Amino-I-oxybenzol oder dessen Derivv. mit Pyrazolonen von der Zus. A kuppelt, worin Y Alkyl, Aryl, COOH oder Naph-

thalinreste bedeuten u. Z=0, CO, CH<sub>2</sub>, NH, S, SO<sub>2</sub>NH, SO<sub>2</sub>N-Alkyl, SO<sub>2</sub>N-Oxalkyl (S unmittelbar

an R gebunden), CONH, CON-Alkyl oder CON-Oxalkyl (C oder N unmittelbar an R gebunden) ist. - Die Herst. folgender Farbstoffe ist beschrieben: I - 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-3'-sulfonsäure-N- $\beta$ ,y-dioxypropylanilid oder -3'-sulfonsäure-(6''-sulfo-1''-naphthyl)-amid; Sulfonthranilsäure  $\rightarrow$  1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-4'-sulfonsäure-anilid ( $\Pi$ ); Trichloranthranilsäure  $\rightarrow$  1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-4'-sulfonsäureanilid-4"-carbonsäure; 3-Chlor-2-aminobenzol-1-carbonsäure (III) → 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-3'-sulfonsäureanilid-3''-carbonsäure;  $I \rightarrow 3$ -Methyl-(IV) oder 3-Phenyl- oder 3-Carbonsäureäthylester-(V)-5-pyrazolon-1-(4'-chlorphenyl-3'-sulfonsäureanilid-2''-carbonsäure); 2-Aminobenzol-1-carbonsäure-4-sulfonsäure (VI) + 3-Phenyl-5-pyrazolon-1-(Phenyl-3'-sulfonsäureanilid-4''-sulfonsäure); VI + 5-Pyrazolon-3-carbonsäuremethyl-ester-1-(phenyl-4'-sulfonsäureanilid-3''-sulfonsäure); 6-Nitro-2-amino-4-methyl-1-oxybenzol (VII) oder 4-Nitro-2-amino-1-oxybenzol benzol (IX) oder 6-Nitro-4-chlor-2-amino-1-oxybenzol (X) oder 4-Chlor-2-amino-1-oxybenzol  $(XI) \rightarrow IV$  oder V oder H oder 1-(4'-Chlorphenyl)-3-methyl-5-pyrazolon-3'-sulfonsäure-anilid-3''- oder -4''-carbonsäure; 5-Nitro-2-amino-1-oxybenzol (VIII)  $\rightarrow$  1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-3'-sulfonsāureanilid;  $I \rightarrow 1$ -(4'-p-Toluolsulfoylamino)-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon; VIII  $\rightarrow$  1-(2'-(4''-Chlor)-phenoxyphenyl)-3-methyl-5-pyrazolon-5'-carbonsaure; VII  $\rightarrow$  1-(2'-Phenoxyphenyl)-3-methyl-5-pyrazolon-3'-carbonsaure; IX  $\rightarrow$  1-(4'-Phenoxyphenyl)-3-methyl-5-pyrazolon-3'-carbonsaure; VII oder X oder XI oder 4,6-Dichlor-2-amino-1-oxybenzol  $\rightarrow$  3-Methyl-5-pyrazolon aus 2-Aminobenzophenon oder 1-(2'-Phenoxyphenyl)-5-pyrazolon-3-carbonsaure oder 3-Methyl-pyrazolon aus 3-Aminodiphenylmethan-2-carbonsaure oder 5-Pyrazolon-3-carbonsaure oder aus 4-Aminodiphenylsulfid-2-carbonsaure oder 5-Pyrazolon-3-carbonsaure aus 4-Aminodiphenylmethan-2-carbonsaure; III  $\rightarrow$  1-(4'-Phenoxyphenyl)-3-methyl-5-pyrazolon-3'-carbonsaure oder 3-Methyl-5-pyrazolon aus 2-Aminodiphenylsulfid-4-carbonsaure (XII) oder aus 4-Aminodiphenylamin-2-carbonsaure (XIV) oder 1-(2'-Phenoxyphenyl)-5-pyrazolon-3-carbonsaure aithylester-5'-carbonsaure (XIV) oder 1-(2'-Phenoxyphenyl)-3-methyl-5-pyrazolon-5'-carbonsaure oder XII oder XIII oder XIV; II  $\rightarrow$  3-Methyl-5-pyrazolon aus 3-Aminodiphenyl-methan-2'-carbonsaure oder XII oder XIV; II  $\rightarrow$  3-Methyl-5-pyrazolon aus 3-Aminobenzophenon-2'-carbonsaure; VIII  $\rightarrow$  1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-4'-carbonsaure-2''-chloranilid-5''-sulfonsaure; I oder IX  $\rightarrow$  1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-3'-carbonsaure-2''-chloranilid-5''-sulfonsaure; I oder IX  $\rightarrow$  1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-3'-carbonsaure-2''-chloranilid-5''-sulfonsaure-3-methyl-5-pyrazolon-4'-carbonsaure-2''-chloranilid-5''-sulfonsaure-3-methyl-5-pyrazolon-3'-carbonsaure-3-met

I. G. Farbenindustrie Akt. Ges., Frankfurt a. M., Herstellung von Monoazofarbstoffen, dad. gek., daß man Diazoverbb. der Amine von der Zus. A, worin X Alkyl,

Aralkyl, Aryl, Cycloalkyl oder H, Y einen aliphat. oder aromat. Rest u. Z die Gruppe —N< oder OH darstellt u. der Bzl.-Rest noch weiter substituiert sein kann, mit 2-Amino-8-oxynaphthalin-6-sulfonsäure (I) sauer kuppelt.

— Die Herst. folgender Farbstoffe ist beschrieben: 1-Amino-4-acetyl-N-cyclohexyl-

— Die Herst. folgender Farbstoffe ist beschrieben: I-Amino-4-acetyl-N-cyclohexyl-amino- oder -N-n-butylamino- oder -N-phenylamino- oder -N-athylamino- oder -N-benzyl-amino oder -N-methylamino-benzol-3-sulfonsäure → I; I-Amino-4-benzoyl-N-methylamino-benzol-3-sulfonsäure oder I-Amino-5-methyl-4-acetyl-N-methylaminobenzol-3-sulfonsäure oder I-Amino-4-acetyl-N-methylamino-benzol-3-sulfonsäuremethylamid oder -diäthylamid oder -monooxäthylamid oder -dioxathylamid oder -amid oder -cyclohexylamid → I; I-Amino-4-acetyl-N-cyclohexylaminobenzol-3-sulfonsäuremethylamid oder I-Amino-4-benzoyl-N-äthylaminobenzol-3-sulfonsäureamid → I. — Die Farbstoffe färben tier. Fasern je nach Zus. in sehr echten, gelbstichig roten Tonen. (F. P. 792 319 vom 10/7. 1935, ausg. 28/12. 1935. D. Prior. 14/7. Schmalz.

E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: Henry Jordan und Miles Augustinus Dahlen, Wilmington, Del., V. St. A., Herstellung von Monoazofarbstoffen, dad.

gek., daß man Amine von der Zus. A, worin R' u.

(A) R''>N-X-R'''-NH, R'' = H oder Alkyl sind, wenn X = CO ist, u. R' =

Alkyl u. R'' = H oder Alkyl sein muß, wenn X = SO<sub>2</sub> ist, u. R''' einen Bzl.-Rest darstellt, diazotiert u. mit Aminen der Bzl.- oder Naphthalinreihe kuppelt, die in 4-Stellung zur NH<sub>2</sub>-Gruppe keinen Substituenten enthalten. — Die Herst. folgender Farbstoffe ist beschrieben: I-Aminobenzol-4-carbonsäuredimethylamid (I) → I-Amino-3-methylbenzol (II); I → I-Amino-3-methyl-6-methoxybenzol-1-I-Aminobenzol-4-sulfonsäureamid → Anilin-ω-methansulfonsäure; I-Aminobenzol-4-carbonsäureamid (III) → II; III → I-Aminonaphthalin. — An Stelle von I u. III kann I-Aminobenzol-4-carbonsäurediathyl- oder -dibutyl- oder -monomethyl- oder -monoäthyl-oder -monobutylamid oder eines der entsprechenden I-Aminobenzol-3-carbonsäureamide als Diazokomponente verwendet werden. Als Diazokomponenten sind weiter angegeben: I-Aminobenzol-3-sulfonsäureamid u. -4-sulfonsäuredimethylamid, I-Amino-4-methylbenzol-2-sulfonsäureamid u. -2-sulfonsäurediäthylamid, I-Amino-2-methylbenzol-4-sulfonsäuredimethylamid. — Die Farbstoffe färben Acetatseide je nach Zus. in gelben bis orangebraunen Tonen. (A. P. 2 024 368 vom 23/3. 1932, ausg. 17/12. 1935.)

Imperial Chemical Industries Ltd., London, Herstellung von Monoazofarbstoffen, dad. gek., daß man in Azofarbstoffen aus diazotierten 4-Aminobenzol-1-oxalkyläthern, die durch eine Methylgruppe kernsubstituiert sein können, aber keine SO<sub>3</sub>H-, COOHoder NO<sub>2</sub>-Gruppen enthalten, u. 4-Methyl-1-oxybenzol (I) die alkoh. OH-Gruppe im Alkylätherrest mit Schwefelsäure verestert. — Die Herst. der Schwefelsäureester folgender Farbstoffe ist beschrieben: 4-Aminobenzol-1-oxäthyläther oder 4-Amino-

2-chlorbenzol-1-oxathyläther oder 4-Amino-3-methylbenzol-1-oxathyläther oder 4-Amino-2-methylbenzol-1-oxathyläther  $\rightarrow$  I. Die Veresterung erfolgt z. B. durch Behandeln der Farbstoffe mit konz.  $\rm H_2SO_4$ . — Die veresterten Farbstoffe farben Acetatseide aus saurem, neutralem oder alkal. Bade in grünstichig gelben, nicht phototropen Tönen, auch im Zeugdruck, u. können auch zum Farben von Wolle u. Seide verwendet werden. (F. P. 792 409 vom 13/7. 1935, ausg. 31/12. 1935. E. Prior. 13/7. 1934.) SCHMALZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Herstellung von wasserunlöslichen Azofarbstoffen, dad. gek., daß man Monoamino-2,3-benzofluoren (I) oder seine Derivv. diazotiert u. in Substanz oder auf der Faser oder auf Substraten, welche für die Farblackherst. geeignet sind, mit 2,3-Oxynaphthoesäurearyliden kuppelt. — Die Herst. folgender Farbstoffe ist beschrieben: I \rightarrow 1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-naphthalin oder -2,5-dimethoxybenzol oder 2',3'-Oxynaphthoylaminobenzol oder 2-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-naphthalin. — Man erhält je nach Zus. der Farbstoffe braune bis korinthfarbene Töne. (F. P. 791 576 vom 11/6. 1935, ausg. 13/12. 1935. D. Prior. 9/6. 1934.)

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Herstellung von wasserunlöslichen Azofarbstoffen, dad. gek., daß man diazotiertes 4-Amino-3,4'-dinitrodiphenylamin (I) mit 2,3-Oxynaphthoesäurearyliden kuppelt. — Die Herst. folgender Farbstoffe ist beschrieben: I \( \to 2',3'\)-Oxynaphthoylaminobenzol oder 1-(2',3'\)-Oxynaphthoylaminobenzol oder -2-methoxybenzol oder -2-methylbenzol oder -4-methoxy-2-methylbenzol oder -2,4-dimethoxy-5-chlorbenzol oder -2,5-dimethoxy-benzol oder -4-methoxynaphthalin oder -2,4-dimethoxybenzol oder -2,5-dimethoxy-4-chlorbenzol oder 1-(6'-Brom-2',3'\coxynaphthoylamino)-2,4-dimethoxybenzol oder 1-(6'-Methoxy-2'3'\coxynaphthoylamino)-2-methoxybenzol. — Die Farbstoffe färben je nach Zus. von korinthschwarz bis schwarz. (F. P. 792 449 vom 16/7. 1935, ausg. 31/12. 1935. D. Prior. 16/7. 1934.) Schmalz.

(F. P. 792 449 vom 16/7. 1935, ausg. 31/12. 1935. D. Prior. 16/7. 1934.) Schmalz.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Herstellung von chromhaltigen Azofarbstoffen, dad. gek., daß man Azofarbstoffe aus diazotierten o-Aminophenolen oder o-Aminophenoläthern u. 1-(6'-Sulfo-2',4'-dihalogenphenyl)-3-alkyl-5-pyrazolonen oder -5-pyrazolon-3-carbonsäuren oder deren Derivv. unter Druck bei erhöhter Temp. mit Cr-abgebenden Mitteln behandelt. — Die Herst. folgender Farbstoffe ist beschrieben:
5-Nitro-2-amino-1-oxybenzol → 1-(6'-Sulfo-2',4'-dichlorphenyl)-3-methyl-5-pyrazolon (I), erhitzen mit Cr-Formiatlsg. 3 Stdn. unter Druck bei 125—130°. Die Cr-Verb. färbt Wolle in klar blauroten Tönen; 4-Chlor- oder 4-Nitro-2-amino-1-oxybenzol oder 5-Nitro-oder 4-Chlor- oder 4-Nitro-2-amino-1-methoxybenzol → I. (F. P. 792 044 vom 4/7. 1935, ausg. 21/12. 1935. D. Prior. 12/7. 1934.)

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Herstellung von chromhaltigen

1. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Herstellung von chromhaltigen Azofarbstoffen, dad. gek., daß man Azofarbstoffe aus o-Oxydiazoverbb. der Benzoloder Naphthalinreihe u. 3-Aryl-5-pyrazolonen, die in 1-Stellung durch einen Arylrest substituiert sein können, mit Cr-abgebenden Mitteln behandelt. — Die Herst. folgender Cr-haltiger Farbstoffe ist beschrieben: 4-Chlor-2-amino-1-oxybenzol-6-sulfonsäure  $\rightarrow$  1-(2'-Chlor-5'-sulfophenyl)-oder 1-(2'-Chlorphenyl)-3-phenyl-5-pyrazolon; 6-Nitro-2-amino-4-methyl-1-oxybenzol  $\rightarrow$  1-(2'-Sulfophenyl)-3-phenyl-5-pyrazolon; 1-Amino-2-oxynaphthalin-4-sulfonsäure  $\rightarrow$  1-(2'-Sulfo-4'-methylphenyl)-3-phenyl-5-pyrazolon; 6-Chlor-2-amino-1-oxybenzol-4-sulfonsäure  $\rightarrow$  1-(4'-Chlorphenyl)-3-phenyl-5-pyrazolon. — Ferner findet sich eine wahllose Zus. von Diazo- u. Azokomponenten. — Die Farbstoffe färben Wolle je nach Zus. in Tönen von orange bis bordo von sehr guter Wasch- u. Walkechtheit. (F. P. 792 845 vom 22/7. 1935, ausg. 11/1. 1936. D. Prior. 21/7. 1934.) SCHMALZ.

(F. P. 792845 vom 22/7. 1935, ausg. 11/1. 1936. D. Prior. 21/7. 1934.) SCHMALZ. Imperial Chemical Industries Ltd., London, Herstellung von Disazofarbstoffen, dad. gek., daß man Aminoazofarbstoffe aus Diazoverbb. der Bzl.- oder Naphthalinreihe u. primären Aminen der Bzl.- oder Naphthalinreihe, die in p-Stellung zur NH₂-Gruppe kuppeln können, diazotiert u. mit Schwefelsäureestern von Oxalkylaminen der Bzl.-Reihe, in denen das H-Atom durch einen Alkyl- oder Alkoxyāthylrest ersetzt ist, oder von Polyāthenoxyalkylaminen der Bzl.-Reihe vereinigt. — Die Herst. folgender Farbstoffe ist beschrieben: 1-Amino-4-nitrobenzol → 1-Amino-3-methyl-6-methoxybenzol → N-Āthyloxāthylaminobenzolschwefelsāureester (I) oder 2-Methyl-1-oxāthylaminobenzolschwefelsāureester; Anilin → 1-Aminonaphthalin → I oder N-Āthoxyāthyloxāthylaminobenzolschwefelsāureester; 1-Amino-2-chlorbenzol → 2,5-Dimethoxy-1-aminobenzol → Kondensationsprod. aus 21 g Āthylaminobenzol u. 88 g Āthylenoxyd (2 Mol.); Aminoazotoluol → 3-Methyl-1-N-āthoxyāthyloxāthylaminobenzolschwefelsāureester. — Die Farbstoffe farben Acetatseide u. Nitrocelluloselacke je nach Zus. in roten bis braunen bis violetten, ātzbaren Tönen u. können auch zur Herst. von in A. l. Farben u. schnell

trocknenden Tinten verwendet werden. (F. P. 792 343 vom 11/7. 1935, ausg. 28/12. 1935. E. Prior. 11/7. 1934.) SCHMALZ.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, Herstellung eines Trisazofarbstoffs, dad. gek., daß man die diazotierte Aminoazoverb. aus 1-Diazobenzol-3-sulfonsäure u. dem techn. Gemisch der 1-Aminonaphthalin-6- u. -7-sulfonsäure mit 1-Amino-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure sauer vereinigt, den Disazofarbstoff weiter diazotiert u. alkal. mit 2-Phenylamino-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure kuppelt. Der Farbstoff farbt Baumwolle direkt sehr lichteeht grunblau. (Schwz. P. 179 448 vom 26/7. 1934, ausg. 16/11. 1935.)

Imperial Chemical Industries Ltd., London, Herstellung von Trisazofarbstoffen, dad. gek., daß man Resorein alkal. mit 1 Mol. eines Gemisches aus diazotierter 3- u. 5-Amino-2-oxybenzol-1-carbonsaure oder diazotierter 5-Amino-2-oxybenzol-1-carbonsaure, 1 Mol. diazotierter 6-Chlor-2-amino-1-oxybenzol-4-sulfonsäure u. 1 Mol. 1-Amino-4nitrobenzol kuppelt. Die Farbstoffe farben Leder in gleichmäßigen braunen Tonen.

(F. P. 792 699 vom 20/7. 1935, ausg. 7/1. 1936. E. Prior. 20/7. 1934.) Schmalz. Imperial Chemical Industries Ltd., London, Herstellung von Trisazofarbstoffen, dad. gek., daß man Resorcin alkal. mit 1 Mol. diazotierter 5-Amino-2-oxybenzol-1carbonsäure (I) oder 1 Mol. eines Gemisches aus diazotierter I u. 3-Amino-2-oxybenzol-1-carbonsaure, 1 Mol. diazotiertem 4,6-Dinitro-2-amino-1-oxybenzol u. 1 Mol. diazotiertem 4-Nitro-1-aminobenzol oder 1 Mol. diazotierter 4-Nitro-1-aminobenzol-2-sulfonsaure kuppelt. — Die Farbstoffe farben Leder in negerbraunen Tonen, die sehr gleichmäßig sind u. eine gute Licht- u. Waschechtheit besitzen. (F. P. 792 700 vom 20/7. 1935, ausg. 7/1. 1936. E. Prior. 20/7. 1934.)

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., V. St. A., Anthrachinonfarbstoffe. Man verschmilzt α-Pentanthrimide mit AlCl<sub>3</sub> bei 175-200° in Ggw. eines in W. I., schmelzbaren, inerten Salzes, NaCl, u. vorteilhaft in Ggw. eines Alkalimetallcarbonats u. oxydiert das entstandene Prod. mit Alkalidichromat u. H2SO4. Man erhalt lebhaft gelbolive bis khaki färbende Anthrachinoncarbazolfarbstoffe. Zur Herst. des α-Pentanthrimids leitet man in eine h. Lsg. von 1,5-Dinitro-4,8-dichloranthrachinon in Trichlorbenzol Cla, bis die beiden NO2 durch Cl ersetzt sind. Nach dem Kühlen filtriert man das krystallin. ausgeschiedene 1,4,5,8-Tetrachloranthrachinon u. setzt 1 Mol. mit 4 Mol. 1-Aminoanthrachinon in Nitrobenzol in Ggw. eines säurebindenden Mittels u. eines Cu-Katalysators um. (E. P. 439 296 vom 4/6. 1934, ausg. 2/1. 1936. A. Prior. 3/6. 1933.) FRANZ.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von: Edward T. Howell, Milwaukee, Wis., V. St. A., Dibenzanthronfarbstoffe. Man verschmilzt 2.2'-Dibenzanthronyle mit AlCl<sub>3</sub> in Ggw. eines Oxydationsmittels u. vorteilhaft eines anorgan. oder organ. Verdunnungsmittels; hierbei entstehen die reinen Dibenzanthronfarbstoffe in quantitativer Ausbeute. — Man setzt 2,2'-Dibenzanthronyl bei 125—130° zu einer Schmelze von NaCl u. AlCl3, hierauf gibt man in einer Stde. gepulvertes NaNO3 bei 120-130° zu u. rührt bis zur Beendigung der Farbstoffbldg. Hierauf gießt man in k. W., wascht mit 5% ig. HCl, u. dann saurefrei. Man erhalt sehr reines Dibenzanthron. In analoger Weise erhalt man aus 6,6'-Dichlor-2,2'-dibenzanthronyl Dichlordibenzanthron, aus Bz.2,Bz.-2'-Dichlor-2,2'-dibenzanthronyl das Bz.2,Bz.2'-Dichlor-dibenzanthron u. aus Dinitro-2,2'-dibenzanthronyl einen grau farbenden Kupenfarbstoff. (A. P. 2022884 vom 12/1. 1934, ausg. 3/12. 1935.) FRANZ.

## XI. Farben. Anstriche. Lacke. Harze. Plastische Massen.

B. Scheifele. Austrichstoffe für Sonderbeanspruchungen, insbesondere in der Landwirtschaft. (Farben-Ztg. 40. S10-11. S36-37. 1935. Heidelberg.)

L. W. Ljutin und E. W. Gussjatzkaja. Zur Frage der Abkreidung von Titanweiß. Das starke Abkreiden von TiO. Anstrichen kann 1. auf der mangelhaften Beständigkeit des dispersen Systems Öl-TiO2, 2. auf der Zerstörung der organ. Substanz des Farbfilmes durch atmosphar. Einflusse unter (katalyt.) Einw. von TiO, beruhen. Das Abkreiden wird qualitativ an Aufstrichen auf Metall u. quantitativ an Aufstrichen auf Glasplatten bei 3, 7 u. 15-monatiger Einw. der Atmosphäre bestimmt. Durch Zusatz von Al-Seifen aliphat. Fettsauren wird die Bestandigkeit der Suspension, gemessen an der Absitzzeit, erhöht, ohne daß das Abkreiden merklich vermindert wird. Die mangelhafte Bestandigkeit der Suspension ist also nicht der Grund für das Abkreiden. Unter Mitarbeit von G. W. Sacharowa werden die TiO. Teilchen mit einem anorgan. Gel (Hydroxyde 3-wertiger Metalle, z. B. Fe, Al) überzogen, so daß keine direkte Berührung von TiO<sub>2</sub> mit der organ. Substanz stattfindet. Das Abkreiden wird dadurch merklich verzögert. Beim Aufbewahren des Farbfilmes unter W. tritt kein Abkreiden ein. Ein Überzug des TiO<sub>2</sub>-Farbfilmes mit einem Film, der ein anderes, nicht abkreidendes Pigment enthält, verhindert das Abkreiden des TiO<sub>2</sub>. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 8. 833—39. 1935. Moskau, Inst. f. angew. Mineralogie.)

A. Bresser, Neue Patentliteratur über Lösungs- und Weichmachungsmittel. (Farbe u. Lack 1935. 434. 449—50. 461. 1935.)

—, Praktische Probleme bei der Fabrikation von plastischen Massen. VI. (V. vgl. C. 1936. I. 2224.) Allgemeine Angaben über die Herst. von Preßpulvern u. ihre sachgemäße Verarbeitung. (Brit. Plastics moulded Products Trader 7. 262—65. 1935.)

W. WOLFF.

Maurice Deribere, Die Anwendung des Wood-Lichts und der ultravioletten Strahlen bei der Untersuchung plastischer Massen. Übersicht über die physikal. Eige der Strahlen, die App. zu ihrer Erzeugung u. über die Ergebnisse, die bei ihrer Anwendung auf plast. Massen von verschiedenen Autoren erhalten werden. Anwendung auf Gummen, Naturharze, Bernstein u. Kunstharze. (Rev. gen. Matières plast. 11. 145—46. 177—78. 207 bis 209. 239—41. 277—79. 1935.)

Maurice Déribére, Neue Unterscheidung zwischen Elfenbein und seinen plastischen Nachahmungen. Sie beruht auf dem Verh. dieser Stoffe unterm WOOD-Licht. (Rev. gén. Matières plast. 11. 311. Okt. 1935.)

W. WOLFF.

Soc. Veuve P. Chouanard & Fils & Co., Weiße Druckfarbe, bestehend aus einer Caseinlsg. (13 g NH<sub>3</sub>, 100 g Casein), in der Titanoxyd (100 g) fein verteilt ist. (F. P. 788 406 vom 12/7. 1934, ausg. 10/10. 1935.)

KITTLER.

I. G. Farbenindustrie Akt. Ges., Frankfurt a. M., Polymerisieren von Vinylisobutyläther von sehr hohem Reinheitsgrad bei unterhalb etwa 100 (bis -800) mittels BF3 oder dessen Additionsprodd. mit O-haltigen Verbb. Man kann in Ggw. von fl. Athan, Propan oder in Ggw. organ. Lösungsmm., die mit festem CO2 gekühlt werden, sowie auch unter Zusatz anderer unter gleichen Bedingungen polymerisierbarer Stoffe, wie Vinyläthern oder Isobutylen polymerisieren. — Aus Isobutylalkohol u. CH- CH hergestellter Vinylisobutylather wird dreimal über KOH fraktioniert dest., die innerhalb 0,6° sd. Hauptfraktion fraktioniert dest., das Destillat nach jeder Dest. 24 Stdn. über Na-Draht stehen gelassen. Kp747 82,4°. Darf Na-Draht bei 12-std. Stehen nicht verandern. - Das Polymerisat stellt eine elast. kautschukartige thermoplast. in organ. Lösungsmm. u. Ölen l. M. dar. Verwendung als elektr. Isoliermaterial, für Uberzüge (auf Holz, Metall, Textilien, Papier, Nitro- oder Acetylcellulosegegenständen), als Klebmittel, Impragnieren von Polstermaterial, für Formgegenstände, Zwischenschichten für Sicherheitsglas (auch Polymerisation zwischen Glasplatten). Kautschuk, Harze, Diolefin-, Chlordiolefin-, Acrylsäureverb .-, Vinylester-, Vinylketon-, Styrotpolymerisale, Weichmacher u. Füllstoffe (Ruß, Kaolin, Korkpulver) können zugesetzt werden. — Polymerisation des Vinylisobutyläthers oberhalb 10° führt zu klebrigen Prodd. (F. P. 788 670 vom 12/4. 1935, ausg. 14/10. 1935. D. Priorr. 18/4. 1934 u. 4/1. 1935.)

Comp. Française pour l'Exploitation des Procedés Thomson-Houston, Frankreich, Kondensationsprodukte aus Maleinsäureanhydrid, mehrwertigen Alkoholen und ungesättigten organischen Verbindungen. Maleinsäureanhydrid (I) wird mit mehrwertigen Alkoholen, vorzugsweise Glycerin (II) u. mehrere aliphat. Doppelbindungen enthaltenden Verbb., wie Cupren (III), Isopren, α-Eläostearinsaure u. das sich wie ein Diolefin verhaltende Diphenylacetylen, kondensiert. Die Prodd. dienen unter Beimischung üblicher Zusätze, wie trocknender Öle, Pigmente u. Cellulosederivv., zur Herst. von Überzügen u. Lacken. — Z. B. werden I u. III in molarem Verhältnis bis zum Kp. des I erhitzt, worauf mit II 10—20 Stdn. auf 85—100° erhitzt wird. Die Kondensation wird durch 5—10 std. Erhitzen auf 185—200° vervollständigt. (F. P. 787 562 vom 20/3. 1935, ausg. 25/9. 1935. A. Prior. 23/3. 1934. E. P. 440 924 vom 22/3. 1935, ausg. 6/2. 1936. A. Prior. 23/3. 1934 [British Thomson-Houston Co. Ltd.]) Eben.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von: Horace H. Hopkins, Ridley Park, Pa., V. St. A., Überzugsmassen. Zur Herst. von Firnissen u. Emaillen aus Kondensationsprodd. aus Phthalsaureanhydrid (I), Chinaholzol u./oder Leinöl u. Glycerin (II), sowie aus öllöslichen Phenol-CH<sub>2</sub>O-Harzen werden als Lösungs-

mittel für diese zwischen 60 u. 260° sd. Mineralöldestillate, die gegebenenfalls durch einen Crackprozeß erhalten worden sind, verwendet. Die Herst. von Harzen der ersteren Art wird z. B. dadurch bewirkt, daß die Öle mit dem II zunächst auf ca. 440° F mit oder ohne bas. Katalysator bis zur Homogenität der Mischung erhitzt werden, worauf die Verharzung mit I stattfindet. (A. P. 2018 557 vom 7/1. 1932, ausg. 22/10. 1935.)

Hercules Powder Co., Wilmington, Del., übert. von Irvin W. Humphrey, Wilmington, Del., V. St. A., Harzartige Kondensationsprodukte. Ester der Abietinsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, z. B. Athylabietat (I) u. Glycerinabietat (III) werden mit Maleinsäureanhydrid (II) in der Hitze zu Weichharzen kondensiert, die zur Herst. von Lacken u. Firnissen dienen können. Gegebenenfalls kann die Rk. in Ggw. von Veresterungskatalysatoren erfolgen. Auch können die Prodd. durch katalyt. Hydrierung verbessert werden. — Z. B. werden 82 I mit 20 II 8 Stdn. auf 170° erhitzt. Durch Dest. unter 5—10 mm Hg-Druck bei 225—250° wird dann unverandertes Ausgangsmaterial abdest. Das Harz selbst kann durch Dest, bei 250-300° unter 5 mm Hg gereinigt werden. SZ. 130, VZ. 250. Ein harteres Harz entsteht durch 6-std. Erhitzen von 80 III mit 25 II auf 170°. (A. P. 2025 947 vom 3/9. 1931, ausg. 31/12. 1935.)

E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: Merlin Martin Broubaker, Wilmington, Del., V. St. A., Harzartige Kondensationsprodukte. Hydriertes Ricinusol (I), welches in der Hauptsache 12-Oxystearin enthält, hergestellt durch Hydrierung von Ricinusol in Ggw. eines Ni-Katalysators bei Tempp. unter 2000, wird mit mehrbas. Carbonsauren, z. B. Bernsteinsaure oder Phthalsaureanhydrid (II) zu viscosen Ölen durch Erhitzen verestert. Die Prodd. dienen als Weichmachungsmittel für Nitrocelluloselacke. — Z. B. werden 700 I mit 144 II unter Rühren 7½ Stdn. auf 225° erhitzt. Es entsteht ein bräunliches Öl mit der SZ. 10. (A. P. 2027467 vom 11/4. 1932, ausg. 14/1. 1936.)

United States Rubber Co., New York, übert. von: Seaphes D. Shinkle, Passaic, N. J., V. St. A., Harzartige Kondensationsprodukte. KW-stoffe der allgemeinen Formel R-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-R<sub>1</sub>, in der R u. R<sub>1</sub> ein H-Atom oder ein gesatt. aliphat. KW-stoffradikal bedeuten, z. B. Bzl. (I), Äthylbenzol, Diäthylbenzol, Isopropylbenzol u. Butylbenzol, werden mit Athylendihalogeniden, vorzugsweise Athylenchlorid (II), in Ggw. von etwas AlCl<sub>3</sub>, so lange auf ca. 70° erhitzt, bis die HCl-Entw. nachläßt u. eine spontane Vol.-Vermehrung der Rk.-M. stattfindet. Die Rk. wird dann unterbrochen, das Prod. nacheinander mit angesäuertem W., Alkali, reinem W. u. einem organ. Lösungsm. gewaschen u. bei 70-100°, gegebenenfalls unter vermindertem Druck, getrocknet. Es entstehen Harze von schwammiger Struktur, die durch W., verd. Sauren, verd. Alkali, Öle u. die meisten organ. Losungsmm. nicht angegriffen werden. Sie sind, gegebenenfalls unter Zusatz von Full- u. Farbstoffen, bei Tempp. oberhalb 300° mit oder ohne Druckanwendung hartbar. Bei der Kondensation von I mit II entsteht als Zwischenprod. symm.-Diphenyläthan (III), das seinerseits wieder mit weiterem II u. AlCl<sub>3</sub> im genannten Sinne reagiert. Die Kondensation kann von vornherein in Ggw. von Kautschuk ausgeführt werden. Ebenso kann derselbe auch während oder nach derselben vor der Hartung einverleibt werden. Diese Mischungen sind in üblicher Weise vulkanisierbar. Die Prodd. sind zur Herst. von Formkörpern, von Überzügen auf verschiedenstem Material u. von Anstrichfarben geeignet. Für letztere Verwendungsarten werden sie in Dispersionen bzw. Suspensionen in organ. Lösungsmm. übergeführt. — Z. B. werden 40 I (pounds), 150 II u. 10 AlCl<sub>3</sub> unter Rühren u. Rückfluß auf 40—50° unter HCl-Entw. erwarmt. Nach ca. 20—24 Stdn. wird die Temp. kurze Zeit auf 60—70° gesteigert, z. B. 10 Min. Dann wird die Heizquelle entfernt. Unter allmählichem Temp.-Abfall auf 40-50° schreitet die Rk. trotzdem weiter vor, bis nach ca. 25-30 Stdn. Gesamtrk.-Zeit die HCl-Entw. aufhört. Wenige Min. danach dehnt sich die M. auf ca. das 3-fache ihres Vol. aus, worauf unter weiterem Rühren mit 1 gallon (3,785 l) einer 36% ig. HCl u. dann mit 30 gallons W. gewaschen wird. Dann wird unverändertes Ausgangsmaterial durch W.-Dampfdest. entfernt, darauf nacheinander mit einer verd. Alkalilsg., einer verd. Seifenlsg. u. schließlich mit W. gewaschen. Dann wird bei 70—110° getrocknet. In gleicher Weise können auch 61 III mit 100 II u. 10 AlCl<sub>3</sub> zur Rk. gebracht werden. (A. P. 2016 027 vom 18/8. 1933, ausg. 1/10. 1935. Can. Prior. 23/9. 1932.) EBEN.

Standard Oil Development Co., übert. von: Stewart C. Fulton, Elizabeth, und John Kune, Roselle Park, N. J., V. St. A., Kunstharz. An Hand von 1 Abb.

wird eine Vorr. beschrieben, in der gespaltene Mineralöldestillate bei Tempp. von  $120-180^{\rm o}$  mit  $2-10^{\rm o}/_{\rm o}$   $AlCl_3$  behandelt werden. Nach Abscheidung des Saureschlamms wird bei gewöhnlicher Temp. mit  $1-10^{\rm o}/_{\rm o}$  einer ca.  $95^{\rm o}/_{\rm o}$ ig.  $\rm H_2SO_4$  behandelt, worauf wieder vom Saureschlamm abgetrennt wird. Dann findet nacheinander eine Behandlung mit fein verteiltem Ton, Alkali u. W. statt, durch welche die Saure entfernt wird. Nach Abtrennung der öligen Anteile durch Dest. im Hochvakuum bleibt ein in Lacklösungsmm. u. trocknenden Ölen l. Harz zurück. — Z. B. findet die Behandlung mit  $5^{\rm o}/_{\rm o}$  AlCl $_3$  3 Stdn. bei 148° u. darauf eine Behandlung mit  $5^{\rm o}/_{\rm o}$  einer  $95^{\rm o}/_{\rm o}$ ig.  $\rm H_2SO_4$  statt. Die Dest. der öligen Anteile geschieht bei 191° F u. 1 mm Hg. (A. P. 2025 738 vom 7/4. 1932, ausg. 31/12. 1935.)

John H. Schmidt, Bloomfield, N. J., V. St. A., Alkydharze. Zur Herst. von Uberzügen, Lacken, Emaillen u. dgl. wird die Kondensation von Phthalsaureanhydrid (I) mit Glycerin (II) so geführt, daß nach ca. 55 Min. die SZ. der M. 110 u. nach 65 Min. auf innerhalb 70 gesunken ist. Zur Lackherst. wird ein so hergestelltes Harz in einem bei 175—180° sd. Ester, z. B. Diäthylozalat oder Glykoldiacetat gel. — Z. B. werden 300 II mit 600 I innerhalb von ca. 30 Min. auf 200° erhitzt u. ca. 15 Min bei dieser Temp. belassen. SZ. des abgekühlten Prod. 195. In weiteren 15 Min. wird die Temp. auf ca. 215° gesteigert. SZ. des Prod. darauf 131. Nach 5 Min. Weitererhitzens auf 220° beträgt die SZ. 110. Sie hat nach weiteren 5 Min. Erhitzens auf 225° einen Wert von 88,5 u. sinkt nach weiteren 5 Min. (230°) auf 67,8 u. nach weiteren 3 Min. auf 51,8. (A. P. 2016 180 vom 15/4. 1932, ausg. 1/10. 1935.)

Beckacite Kunstharzfabrik G. m. h. H., Österreich, Alkydharze. Nichtrocknende Öle, wie Ricinusōl (I), Palmöl oder Cocosōl, werden in Ggw. eines bas. Umesterungskatalysators unter Druck in mehrwertigen Alkoholen, z. B. Glycerin (II) oder Diāthylenglykol gel. Darauf wird mit einer mehrbas. aliphat. Dicarbonsāure, die nicht mehr als 4 C-Atome zwischen den Carboxylgruppen aufweist, z. B. Maleinsäure (III) u. Bernsteinsäure bzw. ihren Anhydriden, u. einer weiteren Menge des mehrwertigen Alkohols in der Hitze zu harzartigen Prodd. kondensiert, die zur Herst. von Lacken, sowie von Überzügen auf verschiedenstem Material, auch auf elektr. Kabeln u. als Weichmachungsmittel in Celluloseesterlacken verwendet werden können.— Z. B. werden 3000 I mit 700 II im Rührautoklaven schnell auf 200° erhitzt. Dann werden 0,6 Bleiglätte zugesetzt, worauf auf 232° bis zur vollkommenen Lsg. des I in II erhitzt. Hierauf wird auf 175° abgekühlt, worauf mit 1125 III (im Beispiel 1 heißt es anscheinend versehentlich "Maleinalkohol"; der Ref.) u. mit 175 weiterem II auf 170—190° erhitzt wird, bis ein fl. transparentes Harzöl entstanden ist, dessen Toluollsg. mit Nitrocelluloselsgg. mischbar ist. (F. P. 789 643 vom 6/5. 1935, ausg. 4/11. 1935. A. Prior. 5/5. 1934.)

Howroyd, Mc Arthur & Co., Ltd. und Robin Bruce Croad, Liverpool, Herstellung von Lackharzen. Das Verf. des Hauptpatents (Kondensation eines Phenols mit CH<sub>2</sub>O in schwach alkal. Lsg. u. Erhitzen des Harzes mit einem fetten Öl) wird in der Weise ausgeführt, daß als Kondensationsmittel Zn., bas. Al. oder Mg-Acctat benutzt wird. (E. P. 436 308 vom 1/5. 1934, ausg. 7/11. 1935. Zus. zu E. P. 411 828; C. 1935. 1. 969.)

Louis Blumer, Zwickau, Sachsen, Bleichen von Lösungen von Harzen aus mehrbasischen Säuren und mehrwertigen Alkoholen u. gegebenenfalls Fettsäuren, dad. gek., daß die Harze in einem geeigneten Lösungsm. nach Zusatz geringer Mengen Benzoesuperoxyd erwärmt, bzw. längere Zeit belichtet werden. (D. R. P. 624 209 Kl. 22h vom 23/5. 1933, ausg. 15/1. 1936.)

## XII. Kautschuk. Guttapercha. Balata.

E. Wurm, Neue Verfahren in der Gummindustrie. Überblick über die Verff. zur Herst. gummierter Gewebe u. nahtloser Gummiwaren. (Russ.-dtsch. Nachr. Wiss. Techn. [russ.: Russko-germanski Westnik Nauki i Techniki] 1935. Nr. 7. 16—21. Nr. 8. 22—25.)

R. K. MÜLLER.

E. L. Luaces, Die Rückgewinnung von Lösungsmitteldampfen mittels Adsorption: Das Acticarbonverfahren. Ausführliche Beschreibung mit zahlreichen Abbildungen. (Rubber Age [New York] 38. 199—203. Jan. 1936.)

RIEBL.

E. R. Sutcliffe, Einige Eigenschaften von Aktivkohle. Verbessertes Adsorptionsvermögen von nach modernem Verf. hergestellter Aktivkohle u. die daraus folgenden

Vorteile bei der Rückgewinnung von Lösungsmm. in der Gummifabrik. (India Rubber J. 90. Nr. 17 a. 37—38. 31/10. 1935.) RIEBL.

Maurice Déribéré, Die Rolle des p<sub>H</sub> in der Latexindustrie. Übersichtliche Darst. der Bedeutung der [H'] für das Koagulieren, Konservieren, Stabilisieren usw. von Latex an Hand der einschlägigen Fachliteratur. (Caoutchouc et Guttapercha 32. 17 333-35. 17 365-67. 15/12. 1935.)

Maurice Deribere, Die Bedeutung des pH bei der Elektrophorese von Latex. Sammelreferat. (Caoutchoue et Guttapercha 33, 17 397-98, 15/1, 1936.)

Georges Génin, Die Gesetze und der Mechanismus der Elektrophorese von Kautschuklatex. Nach Besprechung der modernen Anschauungen über die elektrophoret. Erscheinungen in kolloidalen Lsgg. wird unter Hinweis auf den Unterschied zwischen elektrochem. u. elektrokinet. Potential der Mechanismus der Anodenwanderung u. Ablagerung der Kautschukteilchen im Hevealatex erklart u. werden Fingerzeige für die prakt. Anwendung der theoret. Erkenntnisse bei der industriellen Verarbeitung von Latex mittels elektrophoret. Verff. gegeben. (Rev. gén. Caoutchouc 12. Nr. 117. 11—15. Dez. 1935.)

Otto Bachle, Untersuchungen über Dispergier- und Stabilisiermittel für Latexmischungen und über das Verhalten von Latexmischungen beim Lagern. Die Ergebnisse von Unterss. über Dispergier- u. Stabilisiermittel für sensibilisierte Latexmischungen werden mitgeteilt. Im allgemeinen ist die Dispergierfähigkeit eines Stoffes seiner Stabilisierfähigkeit umgekehrt proportional, so daß eine Vereinigung beider Eigg. im selben Mittel ein Kompromiß erfordert. Die Anforderungen, denen gute Latex-dispergatoren bzw. -stabilisatoren entsprechen sollen, werden erörtert. Besonders interessiert das Verh. der Latexmischungen beim Lagern hinsichtlich Anvulkanisation u. Viscositätszunahme. Es ergab sich, daß zur Herst. von gut lagerfähigen Mischungen neben der Auswahl des geeigneten Stabilisierungsmittels vor allem auch die richtige Einstellung der Zinkoxydkonz. von ausschlaggebender Bedeutung ist. Höhere Konzz. sensibilisieren zwar die Mischung gegenüber mechan. Einflüssen, erhöhen aber ihre Beständigkeit gegen den Einfluß beginnender Vulkanisation. (Kautschuk 11. 219-24. Dez. 1935.) RIEBL.

A. A. Somerville, Die Wirkung von Sauerstoffabsorptionsmitteln in Gummi. In Gummi, besonders wenn er Gasruß enthält, treten bei wiederholter mechan. Beanspruchung (z. B. Beugung) nach kürzerer oder langerer Zeit Ermudungsrisse auf, deren Ursachen u. Entstehung noch keineswegs eindeutig erforscht sind. Wahrscheinlich kommt dem im Kautschuk gel. bzw. von den Fullstoffen adsorbierten oder sonst irgendwie festgehaltenen  $O_2$  dabei eine wichtige Rolle zu. Es wurde deshalb der Einfluß von organ. Stoffen, die bei Anwesenheit einer Base  $O_2$  absorbieren, auf die Rißanfälligkeit von gasrußhaltigem Gummi untersucht. Die Unters.-Methodik wird beschrieben u. die Ergebnisse, die mit Kombinationen von Pyrogallol-Athanolamin oder Pyrogallol-Chinol (Hydrochinon)-Athanolamin erzielt wurden, werden mitgeteilt (Tabellen, Abbildungen). Der Einfluß anderer Faktoren, wie Geh. an Gasruß u. S, wird besprochen u. eine Laboratoriumsmethode zur Messung der Rißanfalligkeit angegeben. (Ind. Engng. Chem. 28. 11—17. Jan. 1936.) RIEBL.

A. Hagemann, Synthetischer Kautschuk — ein neuer deutscher Werkstoff für den

Kraftfahrzeugbau. (Automobiltechn. Z. 39. 56-57. 15/2. 1936.)

-, Ersatzstofffragen in der deutschen Kautschukindustrie. Gummiregenerat u. synthet. Kautschuk. (Seifensieder-Ztg. 62. 933—34. 30/10. 1935.) RIEBL.

—, Korolac und Korogel. Zwei neue Formen des als Koroseal bekannten kautschukähnlichen Kunststoffes. (Rubber Age [New York] 38. 84. Nov. 1935.) RIEBL.

E. W. Oldham. L. M. Baker und M. W. Craytor, Bestimmung des freien

Schwefels in Gummi. Es wurde eine zuverlässige u. schnelle volumetr. Best.-Methode ausgearbeitet (Fehlergrenze: 0,01% des freien S): 2 g der möglichst dunn (0,5-0,75mm) geschnittenen Probe werden in einem 400 ccm-Kolben mit 100 ccm einer 50/0ig. wss.  $Na_2SO_3$ -Lsg. versetzt, unter Hinzufügung von 5 ccm einer  $0.1^0/_0$ ig. wss. Suspension von Na-Stearat (als Netzmittel) u. ca. 1 g Paraffin (als Schaumverhinderer), u. 2 Stdn. leicht gekocht. Dabei wird der freie S quantitativ in Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> übergeführt. Danach werden 100 ccm einer 5% ig. wss. SrCl.-Lsg. hinzugefügt, um die extrahierten Fettsauren u. die Stearinsaure der Seife niederzuschlagen. Bei Anwesenheit von Mercaptobenzothiazolen mussen diese durch Hinzufugung von 10 ccm einer 3º/oig. wss. Cd-Acetatlsg. niedergeschlagen werden. Die Ndd. u. der Gummiruckstand werden abfiltriert, wobei 2-mal mit stark verd. Cd-Acetatlsg. nachgewaschen wird. Zum Filtrat werden

5 ccm einer 40% ig. Formalinlsg. (Bldg. eines Additionsprod. mit dem Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-Überschuß), 10 ccm Eisessig u. 5 ccm einer 1% ig. Stärkelsg. gegeben u. bei einer Temp. unter 15% mit einer Standardjodlsg. bis zum blauen Ümschlagspunkt titriert. 2 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + J<sub>2</sub> = Na<sub>2</sub>S<sub>4</sub>O<sub>6</sub> + 2 NaJ. Es wird demnach für 1 Äquivalent freien S 1 Äquivalent J verbraucht. Bei Verwendung einer 0,0624-n. Jodlsg. entspricht 1 ccm Lsg. 0,00200 g S oder 0,1% S einer 2 g-Probe. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 8. 41—42. 15/1. 1936.)

# XIII. Ätherische Öle. Parfümerie. Kosmetik.

R. Brugnens, Die aromatischen Drogen. Fortsetzung der C. 1935. II. 1793 ref. Beschreibungen. Es werden abgehandelt: Arnicablüten, Kamillenblüten u. Gewürznelken. (Parfums de France 13. 227—30. Sept. 1935.)

Albert Ellmer, Lavendelol aus Oberbayern. Die Blüten u. Stengel von im Chiemgau kultvierten Lavendelpflanzen von Larandula vera gaben mit einer Ausbeute von 0,5% an abgehobenem u. etwa 0,1% an Wasseröl Lavendelöle vom Geruchscharakter des südfranzös. Öls u. folgenden Eigg.: D. 15 0,8712;  $\alpha_D = -3^{\circ}$  20′ (l = 10 cm); SZ. 2,4; EZ. 51,6 = 18,1% Estergeh. (ber. auf Linalylacetat). (Dtsch. Parfüm.-Ztg. 22. 19 bis 20. 25/1. 1936.)

—, Über das Tagetöl und sein Ersatzprodukt Tagetine. Die franzos. Tagetblume (wahrscheinlich Tagetes minutus L.) liefert bei der Extraktion ein "absolutes" Öl von charakterist. Geruch, welches sich leicht an der Luft verändert. Ein haltbares künstliches Öl vom gleichen Geruchscharakter ist unter dem Namen Tagetine im Handel. (Dtsch. Parfüm.-Ztg. 22. 3. 4. 10/1. 1936.)

Paul Jellinek, Die Verwendung der Methyljonone in der Parfümerie. Vf. gibt eine Geruchscharakteristik für die 4 isomeren Methyljonone (vgl. Köster, C. 1935. II. 3097) u. Anregungen für ihre Dosierung in bekannten Geruchskomplexen. (Riechstoffind. u. Kosmetik 10. 177. Okt. 1935.)

H. Stanley Redgrove, Parfums und Kosmetika für die Tropen. Angaben für zweckmäßige Zubereitung. (Manufactur. Chemist pharmac. Cosmetic Perfum. Trade J. 6. 363—64. Nov. 1935.)

D. Page, Die moderne Richtung in kosmetischen Rezepten. Vf. beschreibt die Anwendung von Avocadool, Traubenkernöl, Schildkrötenöl, Cetylalkohol, Triathanolamin, "Carbitol" (Diäthylenglykolmonoathylather), Lanolin, Cholesterin, Tegin u. Protegin. — Vorschriften zur Verwendung dieser Prodd. (Pharmaceuticals and Cosmetics 1936. 3—5. Jan.; Beil. zu Ind. Chemist chem. Manufacturer.)

—, Einige wertvolle Emulgatoren und ihre Verwendung in der kosmetischen Industrie. Als bewährte Emulgatoren werden empfohlen u. beschrieben: Lanettewachs S. X. (Gemisch von Octadecanol-(1)- u. Cetylalkohol), Tegin u. Protegin, "Emulgator 157", Triāthanolamin u. Lecithin. (Pharmaceuticals and Cosmetics 1935. 3—4; Beil. zu Manufactur. Chemist pharmac. Cosmetic Perfum. Trade J.)

ELLMER.

Manufactur. Chemist pharmac. Cosmetic Perfum. Trade J.)

H. Janistyn, Pastenformige Depilatorien mit Tylose. Die Herst. erfolgt durch Einarbeiten von Alkali- u. Erdalkalisulfiden in "Tylose"- (Methylcellulose-) Schleim. (Dtsch. Parfüm.-Ztg. 22. 4—5. 10/1. 1936.)

ELLMER.

Alfons Ly, Neuzeitliche Fuβpflege. Besprechung der Herst. von Fußbadepulvern, Praparaten gegen Fußschweiß u. Mitteln gegen Verhornung der Haut u. Hühneraugen. (Dtsch. Parfum.-Ztg. 22. 6—8. 10/1. 1936.)

F. S. Aumonier, Bestimmung von Athyl- und Methylalkohol in natürlichen ätherischen Ölen. Nach Vf. sind die von Garnier u. Palfrey (C. 1935. II. 3713) bei der Best. des A.-Geh. in Rosenölen nach der Methode von Thorpe u. Holmes (vgl. C. 1903. I. 603) gefundenen niedrigen Werte auf falsche Ausführung der Methode zurückzuführen. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 54. 873. 1935.) Ellmer.

Heine & Co., Akt. Ges., Leipzig, Riech- und Geschmacksstoffmischungen, gek. durch die Verwendung von primären oder sekundären Alkylidenketonen, die man durch Kondensieren ungesätt. Ketone des Cyclopentans, bzw. gesätt. oder ungesätt. Ketone des Cyclopentans, in welchen mindestens eine Methylengruppe der Carbonylgruppe vic. ist, mit gesätt. aliphat. Aldehyden in Ggw. alkal. Mittel, wie wss. NaOH, erhält. Beispiele: Man mischt 25 (Teile) α-Jonon (I), 25 β-Naphtholäthyläther, 250 Phenylglycinsäureäthylester, 250 Benzylacetat (II), 125 3-Methyl-5-n-butylidencyclopenten-2-on-I, 25 Cumarin, 75 Vanillin (III), 5 Anthranilsäuremethylester, 20 Undekalacton (IV),

200 Benzulalkohol (V). Erdbeergeruch. — 200 Linalool (VI), 400 Phenyläthylalkohol (VII), 50 Geraniol, 30 Phenylathylacetat (VIII), 50 I, 18 IV, 2 III, 100 Zimtöl (IX), 10 Anisaldehyd (X), 50 3-Methyl-5-n-pentylidencyclopenten-2-on-I, 90 V. Pfirsich. — 250 IX, 200 VII, 100 II, 100 Eugenol, 100 2-n-Heptylidencyclohexan-I-on, 50 Phenylacetataldehyd, 100 V, 50 VIII, 20 Bromstyrol, 30 Linalylacetat. Hyazinthe. - 350 VI, 50 3-Methyl-5-nheptylidencyclopenten-2-on-I (XI), 270 Oxycitronellal (XII), 150 Citronellal, 10 I, 20 Phenylacetataldehyddimethylacetal, 50 II, 100 IX. Maiglöckchen. — 480 Terpineol, 60 X, 50 Heliotropin, 150 XII, 50 XI, 15 Isoeugenol, 100 VII, 45 IX, 50 II. Flieder. (F. P. 792 660 vom 18/7. 1935, ausg. 7/1. 1936.)

Arturo Casoliva Viladomat, Spanien, Trockenpraparate aus Essenzen u. dgl., wie China, köln. W., Rum, bestehend aus einem Fixiermittel, wie Moschus, Ambra u. dgl., u. einem "Lösungsm.", wie Zucker, Wein- oder Citronensaure, u. der Essenz. Die Praparate werden in Pulverform in paraffiniertem Papier verpackt. (F. P. 790 330 vom 22/5. 1935, ausg. 19/11. 1935.)

Mountain Varnish & Color Works Inc., übert. von: Omer Mc Daniel, Toledo, Oh., V. St. A., Hautschutzmittel aus 1600 (Teilen) W., 288 Na-Stearat, 1155 Glycerin, 906 Na-Silicat, 1 ath. Ol. (A. P. 2021 131 vom 22/4. 1932, ausg. 19/11. 1935.) ALTP.

Wilhelm Ermer, Vorschriftenbuch zur Herstellung kosmetischer Präparate. 3. verm. Aufl. Erlangen: Palm & Enke 1936. (80 S.) kl. 8°. M. 2.50.
R. M. Gattefossé, Produits de beauté. Paris: Girardot et Cie. (306 S.) 30 fr.
William A. Poucher, Perfumes, cesmetics and soaps; with especial reference to synthetics. Vol. 1. 4 th ed. London: Chapman & H. 1936. (439 S.) 25 s.

## XV. Gärungsindustrie.

Virgilio Bolcato, Pufferwirkung auf die Aktivität von Aspergillus. Ausbeuten, Saccharoseverbrauch und Saurebildung in Gegenwart einer Puffersubstanz. (Vgl. C. 1935. I. 1629.) In Fortsetzung seiner Arbeiten über den Kohlenhydratabbau durch Aspergillus konnte Vf. feststellen, daß in Ggw. von Puffersubstanzen die Saurebldg. bedeutend intensiver verläuft, daß der Kohlenhydratabbau jedoch an sich verlangsamt wird. (Ann. Chim. applicata 25. 515-23. 1935. Pontelagoscuro.)

E. L. Tatum und W. H. Peterson, Gärmethode zur Erzeugung von Bechtsmilchsaure. Der Typ der gebildeten Milchsaure ist für bestimmte Organismen charakterist. Einige erzeugen l-, andere d-, die meisten inakt. Milchsaure. Durch Reinkulturen gewisser Stamme gelingt die Erzeugung prakt. reiner Rechtsmilchsaure, die beim Genuß fast völlig verwertet wird, während unser Organismus die l-Saure ganz, die inakt. zur Hälfte wieder ausscheidet. Mit geeigneten Kulturen (S. lactis, L. casei, L. delbrückii) erhält man aus 100 g Glucose 91,8—100,5% d-Milchsäure. Zu den Gärverss. diente eine Lsg. von 3% Cerclose mit 3% Malzkeimen als N-Quelle. (Ind. Engng. Chem. 27. 1493—94. Dez. 1935. Madison, Univ. of Wisconsin.)

GROSZFELD.

L. N. Aisenberg, Uber die Zusammensetzung von Topinambur. Die Topinamburknollen enthielten 13,61—14,81 reduzierende Zucker (nach Inversion) u. 13,05—13,25% Fructose. Theoret. Spritausbeute aus 100 kg Knollen 7,89-8,58 l. Geh. an N-freien Extraktstoffen 16,49-16,79%. (Soviet Sugar [russ.: Ssowjetski Ssachar] 1935. Nr. 1. 44-47.)

Rüdiger, Beerengeist und Beerenbranntwein. Nach gesetzlicher Festlegung sind Beerenbranntweine aus vergorenen Beerensaften, Beerengeist durch Abtreiben der Früchte mit A. erhaltene Destillate. (Dtsch. Destillateur-Ztg. 57. 45-46. 30/1. 1936. Hohenheim.) GROSZFELD.

Mahlow, Die Reinigung von Branntwein in Monopolbetrieben. (Z. Spiritusind. 58. -402. 26/12. 1935. — C. **1936**. I. 1981.) GROSZFELD.

Carroll A. Hochwalt, Charles Allen Thomas und Ernest C. Dybdal, Wasserstoffbehandlung von frisch destilliertem Spiritus. Nach Verss. beseitigt H2-Behandlung des A.-Dampfes bei 110° in Ggw. von Ni den unangenehmen grünen Geschmack. Beschreibung u. Abbildung der Anlage sowie Einzelheiten des Verf. im Original. Nach chem. u. physikal. Methoden ließ sich die Änderung nicht nachweisen. Geh. an nichtflüchtigen Stoffen, Säuren, Estern, Aldehyden, Furfurol u. Fuselöl blieben ziemlich unverandert. Die H2-Behandlung beschleunigt erheblich den natürlichen Alterungsvorgang. (Ind. Engng. Chem. 27. 1404-07. Dez. 1935. Dayton, Ohio, THOMAS & HOCHWALT Labs. Inc.) GROSZFELD.

J. Raux, Die Brauwüsser und ihre Korrektur. Bericht über die gebrauchlichsten Entearbonisierungsmethoden für Brauwässer. (Brasserie et Malterie 25. 305—10. 321—25. Jan. 1936.)

Schindler.

K. G. Schulz, Die Braugerstenernte 1935. Zusammenfassung der verschiedenen Ernteberichte. (Wschr. Brauerei 53. 29—31. 25/1. 1936.)

SCHINDLER.

Harald Thunaeus und Johan Schröderheim, Über die Sorteneigenschaften der Braugerste. Erfahrungen aus den schwedischen Braugerstenversuchen 1926—1934. Zahlreiche Gersten- u. Malzanalysen; Beurteilung der geprüften Sorten unter wirtschaftlichen u. techn. Gesichtspunkten; Sortenunterschiede in der Eiweißlsg., im Extraktgeh., in den Enzymverhaltnissen. Tabellen. (Wschr. Brauerei 52. 357—62. 369—73. 16/11. 1935. Stockholm, Zentrallab. der A.-G. Stockh. Brauereien.)

Gilbert Vanden Eynde, Die Malzextrakte. IV. (III. vgl. C. 1936. I. 1529.) Einzelausführungen über Herst. u. Verwendung der Malzextrakte für Zwecke der Textilu. Nahrungsmittelindustrie sowie der Pharmazie. (Bull. Ass. anciens Eleves Inst. super. Fermentat. Gand 36. 274—78. Dez. 1935.)

Schindler.

René Marcard, Die fortgesetzte Oberflächenkultur der Reben. Sammelbericht über die Vorteile der sog. "dry Farming"-Kultur im Weinbau. (Quatorz. Congr. Chim. ind. Paris 1934. Commun. 2. 3 Seiten. 1935.)

GRIMME.

Alberto Bertuzzi, Über den Stempelleffekt, hervorgerufen durch Wein. Nach Beobachtung des Stempelle-Effektes (Störung der Liesegangschen Ringbldg. aus Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> durch die Cellophan durchdringende Strahlung) bei Pulpe aus Weinknospen wurden mit zahlreichen Weinproben negative, mit anderen deutlich positive Ergebnisse erhalten. An einem Fall wird die Erscheinung ausführlich beschrieben. In den Weinen u. Mosten, die in Entfernung auf die Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>-Ringe wirkten, ließ die mkr. Prüfung zahlreiche Hefen (S. ellipsoideus) in sprossendem Zustande erkennen, die mitogenet. Strahlen (Gurwitsch-Effekt) aussenden u. hierdurch die Ringe beeinflussen. Die Frage eines Auftretens von Gammastrahlen aus Wein wird erörtert; doch waren diese noch nicht sicher nachzuweisen. (Bull. Pharmac. Sud-Est 40. 31—37. Jan. 1936. Conegliano Veneto, Italien, Royal Stat. Expérim. d'Oenologie.)

E. Alexis, Einfluß des Lesedatums auf die Beschaffenheit der Weine von Aramon de Plaine. Nach Analysen für in der Zeit vom 26/8. bis 20/10. in gleicher Weise gelesene gleichartige Trauben zeigte sich eine stetige Abnahme des Säuregeh., verbunden mit Anstieg der D. u. des Gesamtzuckers, wobei die Glucose die Fructose stets überwog. Bei starkem Regen war vorübergehend Abnahme von D. u. Gesamtzucker eingetreten. (Ann. Falsificat. Fraudes 29. 29—30. Jan. 1936. Puget-Ville, Var.) GROSZFELD.

Herzberg, Aus der Praxis vom Abstich des Weines. (Schweiz. Wein-Ztg. 44. 53 bis 54. 69-70. 29/1. 1936. Trier.)

GROSZFELD.

L. G. Saywell, Wirkung von Filterhilfen und Filtermaterialien auf die Weinzusammensetzung. Angaben über Aufnahmen von Fe u. Ca durch den Wein aus den Filterstoffen, abhängig von der Art des Weines u. der Filtration. Im allgemeinen lassen sich große Mengen Wein mit hochwertigen Filterhilfen befriedigend filtrieren. Bei einigen Cellulose- u. Asbestfiltern des Handels von bekannter Zus. war die Fe- u. Ca-Aufnahme vernachlässigbar. Keine Fe- u. Ca-Zunahmen wurden mit porösen Kieselgurkerzen gefunden. Die Vorteile von Kieselgurfilterhilfe u. Kieselgurkerzen in bezug auf Billigkeit, Hygiene u. Filtrationswirksamkeit werden hervorgehoben. Gezeigt wird, wie gewisse Weine auch ohne meßbare Aufnahme von Fe oder Ca u. ohne Ausscheidung von Kolloiden durch Ggw. u. Wachstum von Kleinwesen trübe wurden u. Sediment absetzten. Dagegen ließ sich von vielen Weinen durch Filtration mit Kieselgurfilterhilfe ein von solchen Kleinwesen freies u. dauernd klar bleibendes Filtrat erhalten. (Ind. Engng. Chem. 27. 1245—50. Nov. 1935. Berkeley, Univ. of Calif.) GROSZFELD. G. L. Marsh und M. A. Joslyn, Ausfallungsgeschwindigkeit von Weinstein aus

Wein. Einfluß der Temperatur. Die Ausfallung von Weinstein aus jungen Weinen wird durch Kaltlagerung beschleunigt, die Geschwindigkeit der Nd.-Bldg. ist von der Lagerungstemp. u. der Art des Weines abhängig. Sie ist großer bei der Gefrier- als bei der Kaltlagerung. Die zur Stabilisierung aus Wein zu entfernende Weinsteinmenge läßt sich aus bekannten Daten wegen der Vielseitigkeit der Faktoren, die die Löslichkeit bedingen, nicht vorhersagen. Tabellen u. Kurven, auch Abbildungen von Kühl- u. Gefrieranlagen für Wein im Original. (Ind. Engng. Chem. 27. 1252—57. Nov. 1935. Berkeley, Univ. of California.)

Carl S. Pederson, Harry E. Goresline und E. A. Beavens, Pasteurisierung von Weinen aus dem Staate New York. Bericht über Verss. mit trocknen u. süßen Weinen

mit niedrigem A.-Geh., die sich durch Pasteurisierung bei 130° F, 20 Min., wirksam im ganzen (bulk), auch in geschlossenen oder offenen Flaschen pasteurisieren ließen. Die die Pasteurisierung bei dieser Temp. gelegentlich überlebenden Kleinwesen sind nicht vom Typ der Verdorbenheitserreger u. nur von geringer Bedeutung. (Ind. Engng. Chem. 27. 1257-65. Nov. 1935. Geneva, N. Y. State Agricult. Experim. Stat.) GD.

Gero, Die Weinkost. Ausführliche Beschreibung der Kostprobe u. der Einflüsse darauf. (Wein u. Rebe 17. 245—49. Jan. 1936. Prag.) GROSZFELD. Herzberg, Zur Frage der Bekömmlichkeit von Wein. (Schweiz. Wein-Ztg. 43.

561-62. 578. 1935.) GROSZFELD.

F. M. Chapman, H. E. Goresline und D. K. Tressler, Herstellung von Champagner und schäumendem Burgunder. Beschreibung der Sektherst. mit Abbildungen, Einzelheiten im Original. (Ind. Engng. Chem. 27. 1240—43. Nov. 1935. Rheims, N. Y., Pleasant Valley Wine Comp.) GROSZFELD.

A. P. Struyk, Ein neuer Apparat zur Feststellung der Gärfähigkeit von aeroben und anaeroben Mikroorganismen. Beschreibung u. Zeichnung eines Garröhrchens, bei dem das störende Wegdiffundieren von entwickeltem Gas oder Störung durch sieh anhäufende aerobe Organismen vermieden wird. Der App. besteht aus einem 10 cm langen Röhrchen mit Schliff von 2 cm, in das ein zweites auf einen engen Teil ausgezogenes 5 cm langes Röhrehen hineinpaßt. Zur Unters. einer größeren Menge Fl. wird weiter ein besonderes Gärfläschchen beschrieben. Hersteller der beiden App.: N. V. VEREENIGTE INSTRUMENTHANDEL V. H. G. B. SALM EN P. J. KIPP & ZONEN, Amsterdam, Keizersgracht 642. (Chem. Weekbl. 33. 44-45. 18/1. 1936. Delft, Bacteriolog. Lab. d. N. V. Nederl. Gist-en Spiritusfabriek.) GROSZFELD.

P. Jaulmes, Einfluß der Extraktbestandteile auf die Destillation der fluchtigen Sauren des Weines. Nach Verss. haben die im Wein enthaltenen Extraktstoffe prakt. nur einen kleinen Einfluß auf die Dest. der flüchtigen Sauren, vernachlassigbar bei Dest. mit W.-Dampf. Besonders die Zurückhaltung durch Kolloide läßt sich schwer nachweisen, u. Weinsaure vermag in allen Fällen die flüchtigen Sauren freizumachen. Eine Klarung mit CaO u. Kochen ist unnütz u. gefahrlich. Die dann erhaltene flüchtige Saure stammte zum erheblichen Teil aus einer Einw. des CaO auf den Weinzucker. (Ann. Falsificat. Fraudes 28. 590—99. Dez. 1935. Montpellier, Faculté de Pharm.) GD.

Hauser & Sobotka A.-G., Wien, Technische Milchsaure durch Gärung mit Hilfe geeigneter Milchsaurebakterien (I) unter Zusatz von Salzen, welche die gebildete Saure neutralisieren, wobei Rohstoffe, die die Kohlenhydrate ausschließlich oder vorwiegend in Form von Polysacchariden von der Art der Stärke enthalten, ohne chem. oder therm. Vorbehandlung in einem Arbeitsgang allmählich verzuckert u. durch I gesäuert werden, dad. gek., daß die unverzuckerte Maische in Ggw. von zusätzlichen stärkeabbauenden, gegebenenfalls auch proteolyt. Enzymen, der Saucrung durch I unterworfen wird. Der Maische können weiterhin wahrend oder nach der Garung Zuckerlsgg. oder verzuckerte Kartoffelmaischen o. dgl. zugesetzt werden. Die I werden in den Betriebsmaischen entsprechenden Nahrlsgg. herangezuchtet. Übliche Aufarbeitung über das Ca-Lactat. (Oe. P. 144 346 vom 1/8. 1933, ausg. 10/1. 1936.) SCHINDLER.

Commercial Solvents Corp., übert. von: David A. Legg, Terre Haute, Ind., V. St. A., Hefegewinnung. Als Maische dient die mit W. verd. Mutterlauge der Zuckerkrystallisation, die zunächst einer Hydrolyse mit  $(3^{\circ})_{\circ}$  ihres Gewichts)  $H_{\circ}SO_{\circ}$  45 Min. bei 40 Pfund/Quadratzoll Druck unterworfen wird. Die mit Kalk bis zum  $p_{H}=5,2$ bis 5,4 neutralisierte Fl. wird sodann mit einer in 4. Generation an diese Nahrfl. gewöhnten Stellhefe vergoren. Bei einer Zuckerkonz, von 170/0 steigt der A.-Geh. der vergorenen Maische von 2,9 (nicht hydrolysiert) auf 4,4% u. die Hefemenge 19,5 auf 25,9%, bezogen auf das Maischegewicht. Zusätze von Schlempe einer Butyl-Acetongärung, Weichwasser, Maisgrieß vor oder nach dem Hydrolysieren sowie Neutralisieren mit NH<sub>3</sub> vervollständigen das Verf. (A. P. 2026 237 vom 8/6. 1932, ausg. 31/12. 1935.) SCHINDLER.

Carroll A. Hochwalt und William H. Carmody, übert. von: Nelson S. Talbott, Dayton, Oh., V. St. A., Kunstliches Altern von Whisky durch Zusatz von Aktivkohle u. geröstetem Eichenholzsagemehl. Wahrend die Kohle die unerwünschten Dest.-Prodd. entfernt, laugt gleichzeitig der A. aus dem Holz die gewünschten Aromastoffe. Die Behandlung wird als Dest. am Ruckflußkühler, zweckmäßig unter Durchleiten von Luft, N. oder CO. durchgeführt. (A. P. 2027099 vom 30/8. 1933, ausg. 7/1. 1936.) SCHINDLER.

Charles A. Thomas, Carroll A. Hochwalt und Nelson S. Talbott, Dayton, Oh., V. St. A., Künstliches Altern von Whisky. Die A. u. W. enthaltenden Dämpfe der Whiskydest. werden bei 100—120° in Ggw. von H<sub>2</sub> über Ni auf porösem Stoff geleitet u. die kondensierten Dämpfe mit Holzspänen behandelt. (Vgl. vorst. Ref.) (A. P. 2027 129 vom 12/9. 1934, ausg. 7/1. 1936.)

vom 12/9. 1934, ausg. 7/1. 1936.)

Gabriel und Jos. Sedlmayr Spaten-Franziskaner-Leisthrau A.-G. (Erfinder: Wilhelm Günthert), München, Vorbereitung des Maischgutes für Brauzwecke, wobei das Malz nach dem Befeuchten geschrotet u. die Spelzen entmüllert werden, dad. gek., daß die Spelzen nach dem Absieben von Grieß u. Mehl auf trockenem Wege, vorteilhaft durch Abbürsten von noch anhaftenden Mehl- u. Grießbestandteilen vollständig befreit werden. (D. R. P. 624 442 Kl. 6b vom 1/4. 1934, ausg. 21/1. 1936.)

SCHINDL.

Christian Hagen, Weida, Thür., Nachbehandlung von Malz, dad. gek., daß die Malzkörner nach der Abkeimung in einer geeigneten Graupenmühle, wie z.B. in einem vertikalen Schäl- u. Graupengang, so weit abgespitzt werden, daß der schädliche, in der Keimkapsel des Korns haftende Wurzelhals samt dem daranhängenden Wurzelwerk aus dem Malzkorn entfernt wird. (D. R. P. 624 613 Kl. 6a vom 25/1. 1933, ausg. 24/1. 1936.)

Heinrich van de Sandt, Dortmund, Herstellung eines Spezialbieres nach Patent 609744, dad. gek., daß nach dem Würzekochen, aber vor oder während der Gärung ein Überschuß von zweekmäßig ungereinigten oder nur wenig gereinigten Vitaminen zugeführt wird, u. zwar ein um so größerer Überschuß, je früher die Vitaminisierung erfolgt u. je intensiver die Gärvorgänge sind. Vor der Gärung werden 600 g, nach der Hauptgärung 300 g oder nach der Lagerung 150 g eines Vitaminextraktes aus Hefe zu je 1 hl Würze bzw. Bier zugesetzt. (D. R. P. 625 075 Kl. 6b vom 1/3. 1931, ausg. 3/2. 1936. Zus. zu D. R. P. 609 744; C. 1935. I. 4418.)

Emile Augustin Barbet, Frankreich, Konzentrieren und Pasteurisieren von Wein. Das Verf. des F. P. 45781 wird dahin abgeändert, daß die zu konzentrierende Fl. derart über perforierte Kolonnenböden geleitet wird, daß die aufsteigenden alkoh. Dämpfe durch diesen Sprühregen hindurchtreten mussen, wobei sie sich einerseits mit Aromastoffen anreichern u. andererseits soweit verdichtet werden, daß es keines besonderen Destillatkühlers bedarf. Vorr. (F. P. 45 938 vom 26/9. 1934, ausg. 8/6. 1936. Zus. zu F. P. 775 237; C. 1935. II. 773.)

# XVI. Nahrungs-, Genuß- und Futtermittel.

Richard Turnau, 50 Jahre Bewertung der Lebensmittel nach ihrem Warmewert. Würdigung der Arbeiten von RUBNER u. a. (Österr. Chemiker-Ztg. [N. F.] 39. 6—7. 1/1. 1936. Berlin.) GROSZFELD.

J. Großfeld, Umschau über unsere Ernährung in der Weltliteratur. Fortsetzung der C. 1935. II. 2301 ref. Arbeit. Über Vitaminversorgung in der Ernährung, Geschmack der Lebensmittel, kochsalzfreie Diätsätze u. vieles andere an Hand der neuesten Literatur. (Z. Volksernährg. 11. 39—40. 55—58. 20/2. 1936.) PANGRITZ. Charles F. Poe, R. M. Warnock und A. P. Wyss, Wirkung verdünnter Säuren

Charles F. Poe, R. M. Warnock und A. P. Wyss, Wirkung verdünnter Säuren auf Aluminium. Bericht über Verss. mit zahlreichen anorgan. u. organ. Säuren (sd. u. bei 25°). Einzelheiten im Original (Tabellen). Von den anorgan. Säuren sind die Halogensäuren am aktivsten, von den organ. Säuren sind Essigsäure u. ihre Cl-Derivv., Ameisensäure u. Milchsäure ziemlich akt. Viele Säuren erwiesen sich in den ersten Wochen als akt.; dann nahm ihre Wrkg. ab (Glykolsäure, HJ, Malon-, Oxalsäure, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), vielleicht wegen Bldg. eines Salzüberzuges auf dem Metall. Die meisten in Früchten oder Gemäsen gefundenen Säuren sind mehr oder weniger akt. gegen Al. Beim Kochvorgang ist daher Lsg. geringer Al-Mengen zu erwarten, wenn auch über den Einfluß der übrigen Lebensmittelbestandteile sich nichts vorhersagen läßt. Die Befunde sprechen nicht gegen die Zulässigkeit von Al-Kochgeschirr. Die physiolog. Wrkg. von Al-Salzen wurde nicht geprüft. (Ind. Engng. Chem. 27. 1505—07. Dez. 1935. Boulder, Univ. of Colorado.)

1935. Boulder, Univ. of Colorado.)

Franklin Kidd, Aufbewahrung und Transport von Lebensmitteln. Schilderung der Entw. u. Vorteile der Kühllagerung u. der Kühltransporte von einzelnen Lebensmitteln. (Nature, London 135. 739—41. 1935. Cambridge, Low Temp. Research. Station.)

GROSZFELD.

Willard L. Morgan, Verzogerung der Ranzigkeit durch gefarbte durchsichtige Einwickelpapiere aus Cellulose. Inhaltlich ident. mit der C. 1936. I. 458 ref. Arbeit. Kurven u. Tabellen. (Ind. Engng. Chem. 27. 1287—90. Nov. 1935. New York, Sylvania Industrial Comp.)

GROSZFELD.

M. Mansfeld, Über das Katadynverfahren und seine Anwendung in der Lebensmittelindustrie. Wesen u. Grundlagen des Verf. Anwendungen. (Österr. Chemiker-Ztg. [N. F.] 39. 19—23. 1/2. 1936. Wien.) GROSZFELD.

J. R. Hall, Garantiefarben für Lebensmittel. (Vgl. C. 1936. I. 1532.) Anwendungsarten u. Eigg. einiger Farbstoffe in einer Übersichtstafel im Original. (Food Ind. 8. 24—25. 52. Jan. 1936. St. Louis, Mo., Warner-Jenkinson Co.) GROSZFELD.

Johannes Prescher, Die Verwendung gesundheitsschädlicher Farben im Sinne des Farbgesetzes. Über die Verwendung solcher Farben bei der Herst. von Nahrungsmitteln, Genußmitteln u. Gebrauchsgegenständen. (Pharmaz. Zentralhalle Deutschland 77. 65—72. 30/1. 1936. Kleve.)

Pangritz.

D. Marotta, F. di Stefano und A. Vereillo, Über die Reifung der Mehle. I. Ver-Verteilung der Diastasen. Aus den Verss. der Vff. folgt, daß die diastat. Kraft eines Mehles während der Reifung sich prakt. nicht verändert u. keine Verschiebung im Geh. an reduzierenden Zuckern u. Saccharose stattfindet. Durch Zugabe von Malzdiastase erhöht sich wohl die diastat. Kraft, aber nicht proportional dem Zusatze. Malzmehlzusatz (0,5%) begünstigt die organolept. Eigg. des fertigen Brotes. Näheres im Original. (Ann. Chim. applicata 25. 586—602. 1935. Rom.) GRIMME.

Charles O. Willits und Frank J. Kokoski, Anderungen beim Lagern von Maismehl. Maismehl läßt sich lange ohne Änderung im Rohfettgeh. aufbewahren. Beträgt dabei der W.-Geh. 14°/<sub>0</sub> oder mehr, so muß die Aufbewahrungstemp. auf 18° oder darunter gehalten werden. Bei unter 8°/<sub>0</sub> W. kann die Aufbewahrungstemp. 37° betragen. Der Säuregrad von Maismehl zeigt keine Änderungen im Rohfettgeh. an u. eignet sich daher nicht als Kennzahl für Rohfettverluste. (Ind. Engng. Chem. 27. 1494—96. Dez. 1935. Geneva, New York State Agricultural Experiment Stat.) GD.

C. H. Bailey und R. C. Sherwood, Biochemie der Brothereitung. Brothereitung ist ein dynam. Vorgang, an dem verschiedene Organismen u. Strukturen (tissues) u. zahlreiche Enzyme beteiligt sind. Mehl aus n. Weizen liefert Stärke, Saccharose, eine Spur Glucose u. das zuckerbildende Enzym β-Amylase. Mehl aus gekeimtem Weizen oder akt. Malzauszüge liefern α-Amylase, das stärkeverflüssigende Enzym. In Teigen u. Mehlsuspensionen mit geringen Zusätzen von Weizen- oder Gerstenmalz ist die Verzuckerungsgeschwindigkeit bedeutend erhöht; die Wrkg. auf die Zuckerproduktion ist wesentlich u. schnell. Eine deutliche Zunahme im Geh. an reduzierendem Zucker wurde während der Teigmischung von nur wenigen Minuten gefunden, u. über 70% des gesamten in 1 Stde. gebildeten Zuckers bei Autolyse einer hefefreien Suspension war in den ersten 15 Min. gebildet. Eine Beschleunigung der CO<sub>2</sub>-Produktion oder des Gasbildungsvermögens erfolgt bei Ggw. von Hefe, u. die Verzuckerungsgeschwindigkeit läßt sich bei n. Teiggärung auf ziemlich konstanter Höhe halten, weil der vergärbare reduzierende Zucker, vor allem Maltose, ebenso schnell in A. u. CO<sub>2</sub> umgesetzt wird, wie er gebildet ist. (Ind. Engng. Chem. 27. 1426—30. Dez. 1935. St. Paul, Univ. of Minnesota.)

K. G. Schulz, Die Ursachen der Dunkelfärbung von Kartoffeln nach dem Kochen. Nach Verss. von Hansen entsteht die dunkle Farbe durch Oxydation von Tyrosin (mit Tyrosinase), wodurch rötliche Farbtöne auftreten; wird die Verfärbung von Melanin ausgelöst, so entstehen schwarze Farbtöne, aber nur in toten Zellen mit ausgetretenem Zellsaft. Bei 65—70° wird die Tyrosinase zerstört, die Oxydation verläuft aber weiter bis zur Bldg. eines schwärzlichen Farbstoffes bei Luftzutritt. Durch Zusatz von Essig beim Kochen wird die Färbung verringert. Nach Düngungsverss. ergibt Kalimangel eine hohe, N-Mangel eine niedrige Farbzahl, während P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Düngung prakt. ohne Einfluß ist. Starke Erwärmung der Kartoffeln in festen Böden, Mieten u. a. bewirkt Schädigung des Knollengewebes durch CO<sub>2</sub>-Bldg. u. Entstehung von Hohlräumen beim Abkühlen u. dadurch Neigung zum Schwarzwerden. Auch pilzliche Erkrankungen (Phytophthora) begünstigen den Fehler. (Z. Spiritusind. 59. 28. 23/1. 1936.) GROSZFELD.

Lloyd A. Hall, Verwertung von Spargelabfällen. Durch Trocknen bei niedriger Temp. erhält man ein Prod. mit z. B. Protein 29,00, Fett 3,00, Kohlenhydraten 33,75, Rohfaser 13,00, W. 10,00, Asche 11,25, das sich leicht mahlen läßt u. für Speisezwecke (Spargelsuppe u. a.) geeignet ist. (Food Ind. 8. 19—46. Jan. 1936. Chicago, Ill.) GD.

G. Krumbholz, Neuere Forschungen über die Gärungsvorgänge in zuckerreichen Lebensmitteln. Bei der Hemmung der Gärvorgänge durch hohe Zuckerkonzz. ist der osmot. Druck von großer, jedoch nicht ausschließlicher Bedeutung. Hierdurch

erklart sich die hemmende Wrkg. von Invertzucker gegenüber Saccharose, auch eine gewisse Wrkg. von Invertasezusatz zu Zuckerwaren, soweit nicht dadurch eine Lsg. von Saccharosekrystallen u. damit Erhöhung der Konz. hervorgerufen wird. Über botan. Systematik u. Verbreitung der osmophilen Hefen nach Literaturangaben. -Nicht osmophile Hefen besitzen hohe Garkraft u. geringe Widerstandsfahigkeit gegen hohe Zuckerkonzz., osmophile Hefen geringe Gärkraft (50-70 g A./Liter) u. große Widerstandsfahigkeit gegen hohe Zuckerkonzz. Ihre Gartātigkeit wird durch Zutritt von Luft-O2 stark gefordert. Für die Höhe des Zuckergeh., bei dem Lebensmittel noch gegen osmophile Hefen geschützt sind, werden Literaturangaben angeführt, nach denen diese Höhe auch noch von weiteren Umständen, wie Höhe der Infektion, Ggw. von Wuchsstoffen u. a. abhängig ist. — Da nach bisherigen Angaben osmophile Hefen noch in nahezu gesatt. Rohr- u. Invertzuckerlsgg. sich langsam vermehren u. Garung hervorrufen, besteht für den Zuckergeh. kaum eine allgemein gültige Grenzkonz. Das beste Mittel zur Verhütung der Garung scheint Herabsetzung der Temp. (auf 10-12°) zu sein. Eine stärkere Entw. osmophiler Hefen tritt leicht ein, wenn in einem Lebensmittel, z. B. Honig, durch Auskrysfallisation von Glucose der fl. Anteil wasserreicher wird. Da die Garung in den obersten Schichten bei Luftzutritt bzw. durch Luft stark gefordert wird, empfiehlt es sich, gefahrdete Zuckersafte vor Berührung mit Luft möglichst zu schützen. (Obst- u. Gemuse-Verwertg.-Ind. 23. 70. 72. 85-87. 96-99. 113-14. 13/2. 1936.)

Henri de Rothschild und Mazé, Über ein Verfahren zur Haltbarmachung der Fruchtsäfte, das nicht die Eigenschaften der frischen Früchte verandert. Das Verf. beruht auf einem Erhitzen im Vakuum u. umfaßt folgende Behandlungen: Der Fruchtsaft oder Fruchtbrei wird in Flaschen gefüllt, die im Vakuum verschlossen u. dann 10 Min. auf 70° erhitzt werden. Nach 24 Stdn. bei 20° wird abermals 10 Min. auf 70° erhitzt. In dem Prod., das sich nach Verss. 2 Jahre unverändert erhielt, sind durch das Erhitzen im Vakuum die Vitamine geschont u. der Kochgeschmack vermieden. Der Saft verliert dabei erwünschterweise oft etwas von seiner natürlichen Herbheit, das Aroma bleibt gut erhalten. (Bull. Acad. Méd. 115 ([3] 100). 31—33. 7/1. 1936.) GROSZFELD.

bleibt gut erhalten. (Bull. Acad. Méd. 115 ([3] 100). 31—33. 7/1. 1936.) GROSZFELD. H. W. Gerritz, Extraktion von Pektin aus unreif gepflückten Äpfeln. Unreife (zwecks Auslichtung des Ertrages gepflückte) Äpfel enthalten Protopektin, das durch Ausziehen mit l. Pektin von guter Gelierfähigkeit in Ausbeute von 19/0 gewonnen werden kann. Die Ausbeute war am besten mit 0,50/0 ig. HCl, nämlich 1,070/0 der Äpfel, mit 0,50/0 ig. Weinsäure nur 0,740/0. Das mit HCl erhaltene Pektin war von heller Farbe u. bedurfte keiner Aufhellung mit Holzkohle. (Ind. Engng. Chem. 27. 1458—59. Dez. 1935. Pullman, The State College of Washington.)

GROSZFELD.

Dez. 1935. Pullman, The State College of Washington.)

W. E. Thrun und H. V. Fuller, Karyagummi. Berichtigung. (Vgl. C. 1936.

I. 668.) Ergänzung. Hinweis auf eine Arbeit von Alexander (1921). (Ind. Eng. Chem. 27. 1403. Dez. 1935. Valparaiso Ind.)

GROSZFELD.

F. H. Banfield, Der elektrische Widerstand von Schweinefleisch und Speck. I. Methode zur Messung. Beschreibung des App. Da der Wechselstrom aus der Leitung mit 50 Schwingungen starke Polarisation bewirkte u. Gas bildete, wurde ein thermion. Ventiloscillator mit 1000 Schwingungen benutzt. Zur Erprobung des App. wurde von Pökelfleisch der Widerstand u. Salzgeh. in einem Diagramm gegeneinander abgetragen. Einzelheiten im Original. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 54. Trans. 411—13.)

F. H. Banfield und E. H. Callow, Der elektrische Widerstand von Schweinefleisch und Speck. II. Der elektrische Widerstand von Salz in Lösungen, Gelen, gehacktem Schweinefleisch und Speck. (I. vgl. vorst. Ref.) Nach Messungen im toten Schweinemuskel u. in Speck zwischen Platten von rostfreiem Stahl war der Widerstand (Wi.) quer zu den Muskelfasern größer als längs derselben. Weitere Messungen erfolgten mit einer Sonde, bei der alles bis auf die außersten Spitzen isoliert war; dabei hatte die Richtung der Muskelfasern keinen Einfluß auf Wi. Zusatz von steigenden Mengen NaCl erniedrigte fortschreitend Wi. von Lsgg., Gelen u. gehacktem Schweinefleisch. Ggw. von schlecht leitendem Material erhöhte Wi., u. bei jeder NaCl-Konz. war Wi. erhöht, wenn mehr nicht fluchtige Stoffe vorlagen. Gehacktes Schweinefleisch (Trockenmasse 24,4%) zeigte den höchsten Wi., Lsgg. den niedrigsten u. Gelatine (6,1%) sowie Agaragargelee (3,3%) einen mittleren. Für einen gegebenen Wi. war die NaCl-Konz. in Agaragargel das 1—2-fache von dem Betrage in einer Lsg., bei Gelatine das 1,5-fache, bei Hackfleisch stieg der Faktor von 2,0 auf 2,9, wenn die NaCl-Konz. von 2 auf 10 g für 100 g W. erhöht wurde. Obwohl also NaCl-Zusatz Wi. von Hackfleisch erniedrigt,

führt es zu einer Erhöhung des inneren Wi. des Gewebes. Bei Abtragung von Wi. gegen die NaCl-Konz. wurde Wi. von Mischungen aus Hackfleisch u. NaCl erniedrigt, vor allem weil die Menge des schlecht leitenden Materials durch Wasserzusatz vermindert wird. Zusatz von KNO<sub>3</sub> wirkt in gleicher Weise wie eine äquivalente Menge NaCl. Mit steigender Temp. nahm Wi. bei gesalzenem Schweinehackfleisch ab. Hackfleisch mit 3,3% Fett zeigt höheren Wi. als mit 0,9%. Der Wi. in gesalzenem Schweinehackfleisch war niedriger als bei ganzen Stücken, vor allem weil in ersterem weniger Bindegewebe u. Fett enthalten war. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 54. Trans. 413 bis 417. Cambridge, Low Temp. Res. Station.)

F. H. Banfield und E. H. Callow, Der elektrische Widerstand von Schweinefleisch und Speck. III. Das Eindringen von Salz in das Muskelgewebe bei der Pökelung von Speck. (II. vgl. vorst. Ref.) Bericht über Messungen an Schweinefleischstücken vor u. nach dem Pökeln. Bei einem sehr fetten Stück war Wi. bedeutend größer als bei einem sehr mageren. Wi. war am größten in der Nahe des Vorderbuges, am kleinsten im Hinterbein, eine Folge des verschiedenen Fettgeh. Wi. des Muskelgewebes von Fleischstücken war im Mittel nahe bei der Schnittflache größer als in den tieferen Teilen (W.-Verlust). Die Wrkg. von Fett u. Wasserverlust auf Erhohung von Wi. blieb in gewissem Grade nach Pökeln u. Reifen des Fleisches erhalten. Abgesehen davon folgten der fortschreitenden Salzdurchtrankung beim Pökeln bald Änderungen von Wi. Bei der Trocknung u. Tankpökelung trat eine deutliche Abnahme von Wi. in den crsten 24 Stdn. ein, ein Zeichen, daß das Salz sogar in die tiefsten Teile der Stücke eindringt. Einspritzung von Pökellauge bewirkte rascheres Eindringen in die tiefer gelegenen Teile. Tankpökelung führte zu schnellerer Salzdurchtrankung als Trockensalzung, auch nach vorheriger Einspritzung von Pökellauge (pump-pickle). Nach chem. Analysen bestand prakt. kein Unterschied zwischen der Salzkonz. in einem sehr fetten u. einem sehr mageren Stück, beide nach Einspritzung von Pökellauge u. tankgepökelt. Nach weiteren Analysen bestand ein deutlicher Abfall in der Salz- u. Wasserkonz. in den Stücken; die äußeren Muskelschichten, die mit Salz oder Lauge in Berührung gekommen waren, enthielten am meisten Salz u. am wenigsten W., auch gegenüber den Stücken, die vorher mit Pökellauge eingespritzt waren. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 54. Trans. 418-21. Cambridge, Low Temp. Res. Station.) GD.

J. Brooks, Die Sauerstoffaufnahme von Schweinefleisch und Speck. Ein Faktor bei der Hervorrufung und Erhaltung der Farbe von Speck. Die O<sub>2</sub>-Aufnahme von Schweinefleisch u. Speck wurde gemessen. Die relativen Diffusions- u. Aufnahmegeschwindigkeiten von O<sub>2</sub> sind derart, daß sie die O<sub>2</sub>-Konz. außer in dünnen Oberflächenschichten auf O red. Der Respirationskoeff. u. die Wrkg. der Temp. auf die O<sub>2</sub>-Aufnahme von Speck wurden gemessen. Die Beziehung zwischen O<sub>2</sub>-Aufnahme zur Fixierung u. Beständigkeit der Speckfärbung wird besprochen. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 55. Trans. 12—14. 17/2. 1936. Cambridge, Low Temp. Res. Station.) GROSZFELD.

W. Wagner und G. K. Steiner, Untersuchungen über die Haltbarkeit von Fleisch im Schlachthof Karlsruhe. Gerade in der nachsten Nähe von 0° nimmt die Wachstumsgeschwindigkeit der Bakterien, die die Haltbarkeit des Fleisches begrenzen, besonders stark ab. Auch sind bei Tempp. um 0° höhere Luftfeuchtigkeiten nicht bedenklich. Dagegen sind Vorkuhlraumtempp. um +6 bis 8° u. Hauptkühlraumtempp. von 4° entgegen bisheriger Annahme bedeutend weniger günstig. Bericht über Verss. mit verschieden behandelten Schweinehälften. Einzelheiten u. Kurven im Original. Anzustreben ist sowohl für Fleischlagerung als auch für Abühlung der frischgeschlachteten Tiere Einhaltung von Raumtemp. um  $\pm 0$ °. (Z. ges. Kälte-Ind. 43. 18—19. Jan. 1936. Karlsruhe, Städt. Schlacht- u. Viehhof.)

Moegle, Neuzeitliche Verwertung von Tierleichen und tierischen Abfüllen. Beschreibung, Abbildungen u. Wirkungsweise der Anlage in der Tiermehlfabrik Bieberach a. Rh., System ESCHER-WYSS, Ravensburg (Württ.). (Dtsch. tierärztl. Wschr. 44. 65—69. 1/2. 1936. Stuttgart.)

GROSZFELD.

H. E. Cox, Zur Zusammensetzung von Fleischextrakten und Fleischwürfeln. Analysenergebnisse von 8 Proben Fleischextrakt des Handels der Jahre 1934—1935 (Tabelle) im Vergleich zu früheren Unterss. von STUTZER u. HEHNER, sowie BIGELOW u. COOK-Weitere Tabelle über Zus. von 12 Proben Fleischwürfel als Nebenprod. der Fleischextraktgewinnung. Einige Proben enthielten als Bindemittel Stärke oder Gelatine. Der neuerdings vorkommende Zusatz von Sojabohnen kann durch Best. der Glutaminsaure, die aber auch in kleinen Mengen in Fleischextrakt vorkommt, ermittelt werden. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 55. 69—71. 24/1. 1936.)

GROSZFELD.

Ben Davies, Heutige Milchprobleme. Das Hauptproblem bleibt Beschaffung besserer Milch u. Auffindung eines besseren Maßstabes zur Beurteilung, das nächste verbesserte Milcheinrichtungen auf bakteriolog. Grundlagen, das dritte die Frage der Beibehaltung der Dauerpasteurisierung oder ihres Ersatzes durch Hochpasteurisierung. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 55. 67—69. 24/1. 1936.)

GROSZFELD.

H. Jordan, Neuerungen auf dem Gebiete der Milchwirtschaft. Sammelbericht über Melkeinrichtungen, App. zum Entgasen von Milch, Butterfertiger u. a. (Milchwirtschaftl. Zbl. 65. 19—21. Jan. 1936. Bad Blankenburg.)

GROSZFELD.

J. W. Yates, Verwendung von Chlor bei Anlagen für Milchprodukte. Angaben über keimtötende Kraft u. Anwendung des Cl<sub>2</sub>, Erklärung der Begriffe "steril", "freies Chlor", Hitzebeständigkeit von Chlorlsgg. u. a. im Zusammenhang. (Nat. Butter Cheese J. 27. Nr. 1. 25—27. 10/1. 1936.)

GROSZFELD.

T. Crosbie-Walsh, Pasteurisierte oder nichtpasteurisierte Milch? Vf. bespricht die Gefahren der Rohmilch, besonders auch für die Übertragung des B. abortus u. dessen Verwandtschaft mit dem Erreger des Maltafiebers (M. melitensis). (Food Manuf. 11. 16—17. Jan. 1936.)

GROSZFELD.

H. C. Olson und B. W. Hammer, Beobachtungen über Hefen als Gaserzeuger in gezuckerter kondensierter Milch. 6 Proben kondensierter Milch mit Gasbldg. enthielten ovale, eine kugelförmige Hefen, eine weitere beide Arten. Die bakteriolog. u. morpholog. Eigg. beider, genannt Torula lactis-condensi u. Torula globosa, werden beschrieben. (Iowa State Coll. J. Sci. 10. 37—43. Okt. 1935. Iowa, Agricult. Experiment Station.)

R. Vivario und G. van Beneden, Chemische Untersuchung von Butter. Bericht über Unterss. von 3 Butterproben nach van Beneden (vgl. C. 1934. I. 2847), Vergleich mit Ergebnissen von POLONOWSKI u. THOMAS (vgl. C. 1933. II. 467). Kurven über jahreszeitliche Schwankungen der Kennzahlen (Geh. an Ölsäure, höheren Fettsäuren, niederen flüchtigen Fettsäuren, Indice corrigé). (Lait 16. 113—18. Febr. 1936. Liège, Univ.)

GROSZFELD.

Artturi I. Virtanen und Einar Lindeberg, Die enzymatische Hydrolyse des Tributyrins durch Pankreaslipase. Aus dem Tributyrin wird zuerst unter Entstehung von α-Dibutyrin ein Buttersäuremol abgespalten. Dann geht das α-Dibutyrin unter stark verkleinerter Reaktionsgeschwindigkeit in das Monobutyrin über, aus dem dann weiter Glycerin entsteht. Die 3 Stufen sind durch ihre verschiedenen Reaktionsgeschwindigkeiten voneinander trennbar. (Suomen Kemistilehti [Acta chem. fenn.] 9. B. 2. 25/1. 1936. [dtsch.] Helsinki, Lab. d. Stiftung für chem. Forschung.) GROSZFELD. Artturi I. Virtanen und J. Tarnanen, Bildung von aromaliefernden Bestandteilen

Artturi I. Virtanen und J. Tarnanen, Bildung von aromaliefernden Bestandteilen in Butter. Bei Unters, des Säureweckers oder des gereiften Rahms findet man gewöhnlich prakt. kein Diacetyl, aber bedeutende Mengen  $CH_3 \cdot CHOH \cdot CO \cdot CH_3$ , so im Säurewecker je nach Reifungszustand 6,8—116,4 mg in 500 ccm. Deutliche Bldg. von Diacetyl trat nach Durchleiten von  $O_2$  beim Reifungsvorgang ein, nicht aber, wenn  $O_2$  kurz vor Best, des Diacetyls durchgeleitet wurde. Behandlung mit  $CO_2$  oder  $N_2$  verhindert die Bldg. von Diacetyl. Bei der Diacetylbldg. muß also  $O_2$  als H-Acceptor wirken:  $2 \cdot CH_3 \cdot CHOH \cdot CO \cdot CH_3 + O_2 = 2 \cdot CH_3 \cdot CO \cdot CO \cdot CH_3 + H_2O_2$ . Da Diacetyl nur bei Ggw. von  $O_2$  gebildet wird, empfieht es sich, die Rahmreifung so aerob wie möglich u. die Butterung bei Ggw. von viel Luft vorzunehmen, um aromareiche Butter zu erhalten (Bestätigung durch prakt. Verss.). Bei der Lagerung wird jedoch wieder viel Diacetyl zers., wodurch der Aromageh. zurückgeht. (Suomen Kemistilehti [Acta chem. fenn.] 9. B. 2. 25/1. 1936. [engl.] Helsinki, Lab. of Valio.) GROSZFELD.

A. W. Bosworth und G. E. Helz, Eine Monooxypalmitinsäure in Butterfett. Aus

A. W. Bosworth und G. E. Helz, Eine Monooxypalmitinsäure in Butterfett. Aus den Methylestern der Säuren aus Butterfett von Bosworth u. Sisson (C. 1935. I. 814) wurde eine nicht ganz rein erhaltene rechtsdrehende Oxypalmitinsäure, C<sub>16</sub>H<sub>32</sub>O<sub>3</sub>, F. 17°; [α] = +2,45° (Chlf.); JZ. (HANUS) 0,48, isoliert; Pb-Salz, l. in A.; Ba-Salz, l. in Bzl. Red. führte zu Palmitinsäure. (J. biol. Chemistry 112. 489—92. Jan. 1936. Columbus, Ohio State Univ.)

E. W. Bird und D. F. Breazeale, Chemie der Butter und Butterherstellung. I. Ein Vergleich von vier Methoden zur Butteruntersuchung mit einer Erklärung der bei den Fettbestimmungen gefundenen Abweichungen. (Vgl. C. 1931. I. 1538.) Beschreibung einer Abanderung des A. O. A. C.-Verf., bestehend in Einwaage von 1,0 ± 0,001 g Butter in einem Al-Tiegel. Vortrocknung unter 100°, dann bei 150° bis zur beginnenden Braunung, dann 10 Min. bei 100° im Vakuum von 20—22 Zoll. Nach dieser W.-Best. wird das Fett mit 10 ccm PAe. gel., der ganze Rückstand auf einem gewogenen Glas-

tiegel gesammelt, ausgewaschen, getrocknet u. gewogen (Salz + Quarg). Dann wird das Salz in W. gel., u. nach Mohr titriert. Dieses Verf. u. das von Kohman ergaben mit dem A. O. A. C.-Verf. nahezu übereinstimmende Ergebnisse. Bei dem Mojonnier-Verf. lag der Fettgeh. nach 50 untersuchten Proben um 0,22% niedriger, 10% der Analysen wichen erheblich ab, bedingt durch Emulsionsbleg. des Fettes u. durch Herausschleudern von Ä.-Fettlsg. bei Entfernung der Stopfen. Gezeigt wird, daß die n. Abweichung der Fettbestst. nach Mojonnier nach unten hin durch nicht gel. Fettsäuren bedingt ist, zunehmend mit Zunahme der Ranzigkeit der Butter. (United States Dep. Agric. Off. exp. Stat. Iowa. Res. Bull. Nr. 144. 25 Seiten. 1931.) Gd.

E. W. Bird, D. F. Breazeale und G. C. Sands, Chemie der Butter und Butterherstellung. II. Die Natur der Fettsubstanz in Buttermilch und die Bedeutung bestimmter Buttermilchprüfungsmethoden. (I. vgl. vorst. Ref.) Die Analyse der Auszüge nach Röse-Gottlieb ergab, daß 3/4 des Materials aus Fett bestand. Hiernach u. wegen des Bestehens von Verbb. von P-Lipoiden mit Milchproteinen ist bei Maßnahmen zur Verminderung von Butterungsverlusten Einführung von Stoffen in die Butter, die ein schnelleres Verderben hervorrufen, nicht zu erwarten. Der Röse-Gottlieb-Auszug enthielt bis zu 0,1520°/0 der Buttermilch an P-Lipoiden; die Standardabweichung der P-Lipoide betrug 0,0197°/0 (jahreszeitliche Variation). Die Variation der P-Lipoidmenge, die nach Röse-Gottlieb ausgezogen wurde, betrug 0,0825°/0 der Buttermilch, wenn sie aus Rahm mit 20—40°/0 Fett stammte; die für eine Variation in der Rahmprüfung zwischen 27,5—32,5°/0 Fett betrug 0,0170 P-Lipoid. Eine Abschätzung des wirklichen Fettgeh. von Buttermilch läßt sich mit etwas größerer Sicherheit durch Anwendung eines Korrektionsfaktors bei der Prüfung nach Mojonnier oder Röse-Gottlieb als bei den Zentrifugalverff. ausführen. Nach weiteren vergleichenden Verss. sind etwa 35°/0 des Unterschiedes zwischen dem Babcock- u. dem Röse-Gottlier- oder Mojonnier-Verf. durch als Fett abgelesene P-Lipoide oder Sterine bei den Ä.-Extraktionsverff. bedingt. Die anderen 65°/0 entstehen durch die Kleinheit der Fetteilchen in der Buttermilch, die sich nicht in den Butyrometerhals schleudern lassen. Weitere Angaben über Vergleich der Mojonnier-, Minnesota-American-Association- u. Babcock-Prüfung miteinander, wobei die American-Associationprüfung gegenüber der Minnesotaprüfung Vorteile in Genauigkeit u. leichterer Ausführung zeigte. (United States Dep. Agric. Off. exp. Stat. Iowa. Res. Bull. Nr. 175. 58 Seiten. 1935.)

Soc. des Usines Chimiques Rhone-Poulenc, Frankreich, Lichtfilter. Das Filter, das zum Schutz lichtempfindlicher Stoffe, insbesondere zum Schutz von Nahrungsmitteln gegen das Ranzigwerden, dient, u. alle ultravioletten Strahlen mit Wellen-

langen von 3200—4000 Å zu 90% absorbiert, aber alle sichtbaren Strahlen durchläßt, besteht aus Cellulosestoff, der mit Alkylderivv. des Diaminobenzophenons (I), Derivv. des Phenylhydrazins, z. B. dem Äthylester des α-Phenylhydrazons der αβ-diketobuttersäure (II), mit Derivv. des Azobenzols oder mit Aminonaphthalinsulfosäuren. z. B. 2-Naphthylamin-6,8-disulfosäure (III) oder ihren Salzen imprägniert ist. (F. P. 791492 vom 21/6. 1935, ausg. 11/12. 1935. A. Prior. 19/7. 1934. [Hunter].) Grote

Göran Möller und Per Peterson, Lidköping, Schweden, Konservieren von Eiern, Fieisch, Fischen, Gemüsen durch Behandlung mit H.O.-Lsg. u. anschließende Einlagerung in CO. oder einem anderen Konservierungsgas. (E. P. 437 495 vom 22/2. 1935, ausg-28/11. 1935.)

Econ Carl Winkler, Wien, Konservierung fetthaltiger Früchte. Zur Bindung der das Ranzigwerden verursschenden freien Fettssuren werden die Früchte der Dialyse mittels Erdalkslilsge., vornehmlich Kalkwasser, bei 60—85°, gegebenenfalls unter Über- oder Unterdruck, unterworfen. (Oe. P. 144365 vom 20.6. 1931, ausg. 25/1-1936.)

VIELWERTH.

California Fruit Growers Exch., Los Angeles, ubert. von: John R. MacRill. Whittier, Calif., Wachsemulsion zur Umhüllung von Früchten. Die Grundmasse, bestehend aus einem Gemisch von Paraffin, Carnauba- oder Rienenwachs, einem pflazilichen (z. B. Baumwollsamen-) Öl, Olein- oder Stearinsaure u. Triathanolamin, der

auch noch Pineöl u. Citrusterpene zugesetzt sein können, wird in einem leichten KWstoff gel. u. mit wss. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. emulgiert. (A. P. 2019 758 vom 26/8. 1932, ausg. 5/11. 1935.)

#### XVII. Fette. Seifen. Wasch- u. Reinigungsmittel. Wachse. Bohnermassen usw.

M. I. Smirnowa und M. N. Lawrowa, Veründerlichkeit der chemischen Zusammen-selzung in verschiedenen Varietäten der Sojabohnen. Unterss. über die Sojakultur in der U. d. S. S. R. ergaben bereits nach einigen Jahren, daß eine ganze Reihe von Varietaten als wirtschaftlich besonders wertvoll gekennzeichnet werden kann. Betrachtet man die an verschiedenen geograph. Punkten kultivierten Pflanzen, so läßt sich feststellen, daß innerhalb eines Punktes die verschiedenen Sojasorten nur wenig in ihrer Zus. variieren. In den heißeren Zonen u. bei hinreichender Bewässerung ist eine Erhöhung des Ölgeh. bei den spätreifen Sorten festzustellen. Mit der geograph. Lage ändert sich der Öl- u. Proteingeh. der Bohne erheblich. Es lassen sich Punkte feststellen, welche eine proteinreiche u. solche, welche eine ölreichere Soja produzieren. Die frühreifen Varietaten erzeugten etwas weniger Öl. Die qualitative Zus. des Proteins bleibt in den verschiedenen geograph. Lagen unverändert. Dagegen ändert sich die Zus. des Öles mit der geograph. Zone; so schwankte die JZ. des Öles zwischen 105,7 u. 139,0; frühreife Sorten produzierten Öle höherer JZ. als solche mit längerer Vegetationsperiode. Der Aschengeh. unterliegt gewissen Schwankungen mit der geograph. Zone, ebenso ihr P-Geh., während der K-Geh., der bis zu 50,6% der Asche erreichen kann, wenig charakterist. ist. Die Aktivität der Sojaurease ist keine konstante Größe u. schwankt für einzelne Sorten u. geograph. Punkte von 22,86-60,76. Die Katalasewrkg. war bei allen Sorten u. Punkten die gleiche. Dagegen war die Peroxydasewrkg. der einzelnen Sorten sehr verschieden. Die Lipasewrkg, ist in der Sojabohne sehr schwach. (Bull. appl. Botany, Genetics, Plant Breed. [russ.: Trudy po prikladnoi Botanike, Genetike i Sselekzii] [3] Nr. 5. 73—103. 1935.)

SCHÖNFELD.

G. Wygowski, T. Lapina und M. Ginsburg, Abhängigkeit des Ölausflusses aus der Warmpfanne vom Schalengehalt der zerkleinerten Saat. Es wurde der Einfluß des Schalengeh. von zerkleinerter Sonnenblumensaat auf den freien Ausfluß des Öles aus der Warmpfanne beim Skipin-Verf. untersucht. Bei sonst gleichen Bedingungen (Feuchten auf 16—20% mit W. oder 2% is. NaCl-Lsg.) ist die Ausbeute an frei ausfließendem Öl im Skipin-Verf. vom Schalenzusatz abhängig. Beim Warmen nach SKIPIN ist ein Schalengeh. von 6-8% am günstigsten. Größte Ölausbeute erhält man bei Feuchten mit 2°/oig. NaCl-Lsg. (Oel- u. Fett-Ind. [russ.: Massloboino-shirowoje Djelo] 11. 299—301. 1935.)

Schönfeld.

K. Taufel, Autoxydation und Ketonabbau der Fette als Teilfragen der Fettwirtschaft. (Vgl. Schwartz, C. 1936. I. 215.) Vf. unterscheidet als Ursachen des Fettverderbens chem. Faktoren, wie Hydrolyse, Ketonbldg. u. Autoxydation u. biolog. Faktoren (durch Kleinwesen), zerfallend in Hydrolyse u. Ketonbldg., die an Hand von Literaturangaben besprochen werden. Das chem. Verderben von Fetten u. fetthaltigen Stoffen ist zu verzögern oder hintanzuhalten durch O2-Ausschluß, wobei der Erfolg noch umstritten ist, durch Lichtausschluß (besonders wirksam) u. Zusatz von Antioxygenen. Zur biolog. Haltbarmachung empfiehlt sich Fernhaltung von Kleinwesen, besonders von Schimmelpilzen, Kuhllagerung u. Verwendung keimwidriger Mittel. (Angew. Chem. 49. 48—53. 11/1. 1936. Munchen, Deutsche Forschungsanstalt f. Lebensmittelchemie.)

H. M. Langton, Ranziditat in Fellen und fellen Ölen. Über Entstehung u. Verhutung. (Pharmaceuticals and Cosmetics 1935. 2-3; Beil. zu Manufactur. Chemist pharmac. Cosmetic Perfum. Trade J.)

E. Erdheim, Über die Ursache der bleichenden Wirkung der Bleicherden. (Vgl. C. 1935. II. 1639 u. 1936. I. 689.) Inhaltlich ident. mit der C. 1936. I. 1476 referierten Arbeit. (Oele, Fette, Wachse 1935. Nr. 1. 6-7. Okt. Drohobycz.)

Mario Tobia, Über die Viscosität pflanzlicher Üle. Die Verss. des Vf. ergaben, daß die Viscositätszahlen pflanzlicher Üle so nahe beisammen liegen, daß ihre Best. keine für jedes Öl charakterist. Merkmale ergibt. Eine Ausnahme macht nur Ricinusöl. (Olii mineral., Olii Grassi, Colori Vernici 15. 172-76. 30/11. 1935.)

Welwart, Turkischrotol aus Traubenkernöl. Im Gegensatz zu FRITZ (vgl. C. 1935. II. 3029) empfiehlt Vf. das Prod. nicht. Selbst gut sulfoniertes Traubenkernöl ist nur ein sehr minderwertiger Ersatz für Sulfuröl aus Ricinusöl, auch bei Verwendung als Appreturol. (Seifensieder-Ztg. 62. 953. 13/11. 1935. Wien IX/2.) GROSZFELD.

J. Valin, Marokkanische Olivenöle. Tabellen über Olivenernten der Jahre 1926 bis 1931. Einzelheiten im Original. (Ann. Falsificat. Fraudes 29. 31—44. Jan. 1936. Casablanca, Lab. officiel de Chimie.) GROSZFELD.

E. Belani, Die Gewinnung von Kürbiskern- und Sonnenblumenöl im Kleinbetriebe. Bericht über Gewinnung von Kürbiskern- u. Sonnenblumenöl im bäuerlichen Kleinbetrieb u. Verwendung der Sonnenblumenschalen als Zusatz zu hartbaren Kunstharzen. 4 Abbildungen im Original. (Öle, Fette, Wachse 1936. Nr. 5. 8—9. Febr. Villach.) Neu.

—, Po-yok-Öl. Äus den Kernen der Früchte von Afrolicania eloeosperma MILBR. wird ein Öl gewonnen, das als Ersatz für Tungöl dienen kann. Die Früchte wiegen 7,3—11,8 g, die Kerne 4,6—7,2 g, der Ölgeh. der Kerne beträgt 41,7—58,3 %, getrockneter Kerne 45,8—63,8%. Po-yok-Öl ist ein goldgelbes viscoses Öl mit an Tungöl erinnerndem Geruch. Beim Stehen scheidet sich Stearin aus. Das Öl zeigt folgende Konstanten: D.15,0,9535—0,9690; Refraktion 40° 1,5020—1,5110; SZ. 0,4—19,3; VZ. 188—192,3; JZ. (WIJS, 3 Stdm.) 139,9—150,9; 2 Proben JZ. (HÜBL, 17 Stdn.) 156,9—157,1; Unverseifbares 0,3—1%, E. der Fettsäuren 30,0—50,3%. Dem Licht u. der Luft ausgesetzt, bildet es einen zähen undurchsichtigen Film. Beim Erhitzen während 16—20 Min. auf 300° bildet das Öl ein Gel; jedoch zeigen nicht alle Öle diese Eig. Der Grund ist unbekannt. (Oil Colour Trades J. 88. 1708—09. 6/12. 1935.) NEU.

Raffaele Sansone, Die Seifenherstellung nach rationellen Methoden. Neuere Verff. zur Seifenherst. mit besonderer Berücksichtigung aus abfallendem oder ranzigem oder extrahiertem Olivenol. (Nuova Riv. Olii vegetali Saponi 35. 88—91. 101—03. 149—51. 157—58. 166—67. 1935.)

Grimme.

Hans Nitschke, Primitive Seifenerzeugung in Guatemala. (Seifensieder-Ztg. 63. 76-77. 29/1. 1936. Guatemala.)

Harold Silman, Gepulverte Seifen. Angaben über Rohmaterial u. Herst. gepulverter Seifen u. Vorschriften für Seifenpulver, im besonderen perborathaltige. (Seifensieder-Ztg. 63. 77—78. 29/1. 1936. London.)

NEU.

Joseph Augustin, Angenehme antiseptische Seifen. Vf. bespricht die Zusätze, die, ohne unangenehme Gerüche zu bewirken, Seifen antisept. Eigg. verleihen; es werden z. B. angeführt p-Oxybenzoesauremethyl- u. -propylester, Natriumperborat, Oxychinolinsulfat, Methyleugenol (aus Huon-Pine-öl), Ti-Tree-öl (von Melaleuca linariifolia), Lavendelöl. — Desodorisierend wirken Aluminiumstearat, besser Formaldehyd, Sauerstoff u. Chlorverbb., doch zerstören die letztgenannten die zugesetzten Riechstoffe. (Manufactur. Chemist pharmac. Cosmetic Perfum. Trade J. 6. 385—86. Nov. 1935.)

A. Lottermoser, Zusammensetzung der Seife und ihre Wirkung auf die Wäsche. Vf. behandelt den Zusatz von Wasserglas (I) zu Seifen u. die Enthärtung des Waschwassers. Die Verwendung von I in den gebräuchlichsten Mengen hat keinen schädigenden Einfluß auf die Wäsche. Die Enthärtung wird zweckmäßig durch Permutit oder chem. Mittel erreicht. Für besonders geeignet hält Vf. Stoffe, die den Waschprozeß ohne gewebeschädigende Wrkg. fördern. Bei Verwendung von Calgon fällt die W.-Enthärtung fort. (Angew. Chem. 49. 104—06. 1/2. 1936. Dresden.)

Egidio Cazzola, Die modernen Hilfsmittel und die Seifenersatzmittel. II. Wissenschaftliche Einteilung. (I. vgl. C. 1935. II. 3174.) Besprochen werden verseifte Säuren, Sulfosauren, Ester, reine u. Sulfoalkohole usw. Einzelheiten im Original. (Boll. Assital. Chim. tessile colorist. 11. 170—81. Okt./Nov. 1935.) GRIMME.

J. Davidsohn, Moderne Sulfurierungsprodukte für die Textilindustrie. Ausführlicher Bericht über die Entw. der modernen Waschmittel u. ihre Verwendung in der Textilindustrie. (Öle, Fette, Wachse 1936. Nr. 5. 1—8. Febr.)

Max Levine, Alkaligehalt als wichtiger Faktor bei Flaschenwaschmitteln. NaOH ist das beste Keimtötungs- u. Lösungsmittel. Silicate benetzen etwas besser u. l. Schmutzflocken besser; als Emulgierungsmittel wirken Phosphate an erster Stelle. Mit einer Zumischung dieser Salze zu NaOH als Grundstoff werden beste Ergebnisse erhalten. Metasilicat ist ebenfalls kein Ersatz für NaOH, sondern als Zusatz zu verwenden. (Food Ind. 8. 22—23. 46. Jan. 1936.)

GROSZFELD.

Frank M. Biffen und Foster Dee Snell, Modifizierte Analysenmethoden handelsüblicher Ölemulsionen und -suspensionen. Vff. beschreiben Analysenmethoden für Ölemulsionen ohne u. mit suspendierten Anteilen, Öllsgg. u. -suspensionen u. W.-Wachsemulsionen. Solche Handelspräparate, wie Insekticide, Wachse, Kosmetica, Poliermittel u. dgl., können nach den Methoden untersucht werden. An den Methoden ist besonders bemerkenswert, daß das Eindampfen fl. Prodd. vermieden wird u. dadurch oxydative Veränderungen der Stoffe nicht auftreten können. Einzelheiten im Original. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 7. 316—19. 15/9. 1935. Washington, Foster Dee Snell Inc.)

Leopold Hartman, Über Bestimmung des Fettsäuregehaltes von Seifen. Vf. hat die WIZÖFF-, Wachskuchen- u. volumetr. Methode zur Best. der Fettsäuren in Seifen auf ihre Genauigkeit hin verglichen. Alle 3 Verff. eignen sich für Kern- u. Cocosseifen. Die Ausätherungsmethode der WIZÖFF ist für cocosölhaltige u. auch nur aus Cocosölhergestellte Seifen brauchbar. Der Wachskuchenmethode haftet eine gewisse Unsicherheit an. Am schnellsten u. einfachsten ist die volumetr. Best., u. zwar die Ausführung nach NOWAK. (Seifensieder-Ztg. 63. 95—97. 5/2. 1936. Linz a. d. Donau, Lab. d. Vereinigten Fettwarenindustrie Josef Estermann A.-G.)

Metallgesellschaft Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Herstellung reiner, hydrierter Fettsauren. Das Ausgangsmaterial, z. B. durch Spaltung gewonnene Fettsauren oder Fettsauren enthaltende Neutralöle, wird im Hochvakuum dest., mit wenig Katalysator u. bei niedrigen Tempp. hydriert u. nochmals dest. Man erhalt ein nahezu von Katalysator freies, sich nicht entfarbendes Öl. (F. P. 789 934 vom 11/5. 1935, ausg. 8/11. 1935. D. Prior. 16/5. 1934.)

Benjamin R. Harris, Chicago, Ill., V. St. A., Herstellung von Polyglycerinestern. Vgl. F. P. 781 842; C. 1935. II. 3997. Nachzutragen ist, daß die erhaltenen Ester, z. B. aus Diglycerin, mit 3 C<sub>17</sub>H<sub>35</sub>CO-Gruppen mehr lipophil, mit 1 CH<sub>3</sub>CO-Gruppe mehr hydrophil sind, während die mit 1 C<sub>17</sub>H<sub>35</sub>CO-Gruppe bzgl. ihrer Eigg. zwischen beiden liegen. (A. PP. 2 022 766 vom 10/11. 1933 u. 2 023 388 vom 21/11. 1934, beide ausg. 3/12. 1935.)

Henkel & Cie. G. m. b. H., Deutschland, Bleich-, Wasch- und Reinigungsmittel, enthaltend auf 1 Gewichtsteil eines Sauerstoffbleichmittels 2—6 Schaummittel u. je 1—3 an Salzen wasserärmerer Phosphorsäuren als  $H_3PO_4$  u. an anderen alkal. reagierenden anorgan. Salzen, sowie gegebenenfalls Stabilisierungsmittel, wie Mg-Verbb. oder Wasserglas, sowie Fettlöser. Z. B. setzt sich eine Mischung dieser Art aus 1 Na-Perborat, 2—6 Seife, 1—3 Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> u. 1—3 Soda zusammen. Von besonderem Vorteil ist die Verwendung dieser Mittel in eisenhaltigem W., namentlich beim Waschen bzw. Reinigen von Textilgut. (F. P. 792 904 vom 24/7. 1935, ausg. 13/1. 1936. D. Prior. 20/8. 1934.)

Henkel & Cie. G. m. b. H., Deutschland, Wasch- und Bleichmittel, bestehend aus Perverbb., wie Perboraten, Percarbonaten, Perphosphaten, Perpyrophosphaten, Percayden oder  $H_2O_2$ , Salzen wasserärmerer Phosphorsäuren als  $H_3PO_4$ , wie Pyrophosphaten oder Metaphosphaten, alkal. reagierenden Stoffen, wie Alkalisilicaten, -boraten, -carbonaten oder -phosphaten, sowie Seife oder seifenartigen organ. Verbb. u. anderen in W. unl. oder wl. farblosen Sn-Verbb. als Sn-Silicat, wie Zinnsäure oder entsprechenden Stannaten, als Stabilisatoren. Z. B. werden 52 Teile Seife, 17 Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, 15 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 13 Na-Perborat u. 3 Sn-Säure gemischt. Mischungen dieser Art sind lagerbeständig u. eignen sich zum Reinigen von Textilgut. (F. P. 45 887 vom 2/3. 1935, ausg. 27/12. 1935. D. Prior. 31/3. 1934. Zus. zu F. P. 783 871; C. 1935. 11. 4479.) R. HERBST.

Walter Kehl, Zürich, Reinigen und Desinfizieren von Geräten, insbesondere solcher des Molkerei- und Brauereibetriebes, dad. gek., daß man die zu reinigenden Geräte während 1—3 Min. mit einer handwarmen wss. Lsg. eines Reinigungsmittels behandelt, das geringe Mengen, z. B. 0,1—02°/<sub>0</sub> Silbersalze u. gegebenenfalls Halogenverbb. u. Borverbb. enthält. (Schwz. P. 178 050 vom 31/5. 1934, ausg. 2/9. 1935.) HORN.

### XVIII. Faser- u. Spinnstoffe. Holz. Papier. Cellulose. Kunstseide. Linoleum usw.

Michel Kissileff, Die Chloramine in der Behandlung der Baumwolle und Wolle. Empfehlung von Aktivin beim Abkochen von Baumwolle u. von Mischgeweben mit Seide oder Kunstseide sowie bei Buntwebeartikeln. Für Wolle hat Aktivin hauptsächlich für die Wollchlorung Interesse. (Ind. textile 52. 578—80. Nov. 1935.) FRIEDE.

—, Neuerungen auf dem Gebiete der Veredlung von Faserstoffen. Neuere Patente u. Veröffentlichungen auf folgenden Gebieten: Mercerisation, Aufschließung von Bast-

XVIII. 1. 196

—, Umgehung einer Entschlichtung vor der Bleiche. Baumwolle kann ohne Kochbauche durch mehrmalige Behandlung während je 6—12 Stdn. bei 30° in Chlorsoda von  $^{1}/_{2}$ —1° Be mit Absäuerung zwischen den Bleichen rein weiß gebleicht werden; dem abschließenden kochenden Seifenbade kann man noch etwas Perborat zusetzen. Für Leinen ist eine alkal. Bäuche unerläßlich. Mit  $H_{2}O_{2}$  bleicht man unter Verwendung von fl.  $H_{2}O_{2}$  oder  $Na_{2}O_{2}$  oder Perborat. Zur Nachbleiche kann man KMnO<sub>4</sub> u. Hydrosulfit (Burmol) nehmen. (Z. ges. Textilind. 39. 84—85. 5/2. 1936.) FRIEDEMANN.

J. Pinte, Charakteristische Fehler in Strumpfwaren, die auf die Mercerisation zurückzuführen sind. Allgemeines über Mercerisation u. ihre Hauptwrkgg.: Zunahme der Färbefähigkeit, der Festigkeit u. des Seidenglanzes. Auf die Mercerisation wirken ein: Konz. u. Temp. der Lauge, Tauchzeit u. Spannung. Die mögliche Konz. geht von 23—36° Bé, die prakt. richtige von 30—35° Bé. Der Mercerisationsgrad sinkt langsam von 0—20°, dann schnell; Optimum: 18—20°. Die Tauchdauer ist prakt. rund 3 Min. Die Streckung hält sich vorteilhaft zwischen 2°/o Verkürzung u. 2°/o Dehnung. Verstärkte Dehnung verbessert den Glanz u. vermindert die Färbefähigkeit, namentlich wenn der Strang über die ursprüngliche Länge gedehnt wird. Ein häufiger Fehler ist daher unegale Färbung, verursacht durch ungleichmäßige Dehnung infolge ungleichen Strangumfanges. Unregelmäßige Fehler haben ihre Ursache in unvollskommener Benetzung u. lokalen Dehnungsschwankungen. Abhilfe schafft Beachtung gleicher Stranglängen u. größte Genauigkeit in Materialauswahl u. Mercerisationsüberwachung. (Rev. gen. Matières colorantes Teinture, Impress. Blanchiment Apprets 39. 472—80. Dez. 1935.)

C. F. Vester, Der Einfluß von Präparierungsmitteln auf baumwollene Garne. Beim üblichen Gerben der Fischernetze mit Catechu werden etwa 10% des Gerbstoffes vom Garn aufgenommen, die Reißfestigkeit (breeksterkte) beträgt unvermindert im Mittel 5,1 kg, das Gewicht etwa 34,4 g für 100 m. Die Reißfestigkeit von mit trocknenden Ölen behandelten Garnen ist durchweg verringert, z. B. nach Behandlung mit Leind von 5,1 auf 4,2 kg, wobei es sich um eine schädliche Einw. der beim Öltrocknungsvorgang gebildeten Säuren auf das Garn handelt. Nach Verss. wird diese Säuremenge bereits durch Waschen mit Leitungswasser, besser mit Seewasser, NH<sub>3</sub>-haltiger Gerbbrühe oder 0,5% auf Vermindert. Nach weiteren Verss. wurde das unpräparierte Garn 1 Stde. in 5% ig. NaOH erwärmt, über Nacht darin erkalten gelassen, dann mit sd. 2% auf MgSO<sub>4</sub>-Lsg. behandelt u. getrocknet. Bei sofortiger Ölung ohne Gerben nahmen solche Garne glasartiges Aussehen an, bei vorhergehender 2-maliger Gerbung unterschieden sie sich von nicht mit Mg-Salz behandelten nur durch ihre Derbheit (stugheid). Im allgemeinen war die Reißfestigkeit so behandelter Garne höher als die nichtbehandelter. (Chem. Weekbl. 33. 40—42. 18/1. 1936. Nederl. Visscherieprocfstation en Laboratorium voor Materialien-Onderzoek.)

Masao Murata, Untersuchungen über Fischnetzkonservierungsmittel. I—III. Mischungen von Kohlenteer mit CuSO<sub>4</sub>, Cu-Arsenit, PbO, "Malenit" u. Cu-Oleat gaben im Vergleich mit Teer gute Wrkgg. Auch Cu-Oleat-Gasolinlsgg. erwiesen sich als besser als Teer allein, die damit behandelten Netze waren besonders leicht. Das Cu-Oleat wird aber ausgewaschen. Verschiedene Teeröle mit Cu-Verbb. waren wirksamer als unvermischte Ole, ein anfangs auftretender Abfall der Garnfestigkeit verschwindet nach einiger Zeit, wenn die öligen, als Schmiermittel wirkenden Teile verhärtet sind. (J. Socchem. Ind., Japan [Suppl.] 38. 425 B—30 B. 1935. [Nach engl. Ausz. ref.])

P. Goldsmid, Die Wolle: ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften. Allgemeine Übersicht. (Le Papier 39. 47-53. 15/1. 1936.)

FRIEDEMANN.

Werner von Bergen, Prüfung der physikalischen und chemischen Eigenschaften von Wolle mittels des Mikroskops. (Rayon Melliand Text. Monthly 16. 599—602. 663 bis 665. 673. — C. 1936. I. 920.)

Styern.

Milton Harris, Einwirkung von Alkalien auf Wolle. (J. Res. nat. Bur. Standards 15. 63—71. Juli 1935. — C. 1936. I. 1342.) FRIEDEMANN.

—, Wollwäsche und ihre Umgehung. Allgemeines über Wollwäsche. Fürben ungewaschener Wolle ist bei hellen Tönen unratsam, bei dunklen Tönen ist es nur bei leicht geschmälzter u. nicht zu unreiner Ware möglich. Zusatz von Fettlösern zum Färbebade ist nicht ohne Bedenken. Entölen der Wolle mit flüchtigen Lösungsmm. hat u. a. den Nachteil zu scharfer Entfettung der Wolle. Mindestens wäre nach dem Entfetten im Färbebade Farböl, Monopolöl oder Wollschutzmittel nachzusetzen. Rezept

für milde Naßwäsche mit *Tetracarnit*, Soda, *Olein*, NH<sub>3</sub>, *Tetrapol* oder *Gardinol*; Einweichen bei höchstens 20°, Waschen bei höchstens 30°. (Z. ges. Textilind. 39. 59—60. 22/1. 1936.)

A. T. King, Wirksame Wollwäsche. (Canad. Text. J. 53. Nr. 2. 29—30. 24/1. 1936. — C. 1936. I. 2245.)

L. Armand, Die Carbonisierung der Wolle mit Aluminiumchlorid. Vf. bespricht das Prinzip der Carbonisation mit AlCl<sub>3</sub>, den Einfluß der Acidität u. der Konz. der Lsgg., der Einwirkungsdauer, der Temp., der Feuchtigkeit u. die Wrkg. des in der Ware verbleibenden Al. Vf. kommt dabei zu folgenden Schlüssen: die Wrkg. des Verf. beruht auf dem Freiwerden von HCl, das bei der Trockentemp. von 115—120° aus dem AlCl<sub>3</sub> entsteht; die Tatsache, daß es sich im Gegensatz zum H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Verf. um ein gasförmiges Agens handelt, macht den Prozeß viel weniger empfindlich gegen Schwankungen der Konz. der Lsg. u. andere Fehler. Im Gegensatz zu der Wrkg. der H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Behandlung wird bei der AlCl<sub>3</sub>-Carbonisation die Affinität zu Farbstoffen — ausgenommen bas. — erhöht; diese Wrkg. beruht nur auf dem HCl, nicht auf dem Al. Die Carbonisierlsg. kann hinsichtlich der Konz. schwanken; prakt. genügen 6—8 Bé = 4,8%, AlCl<sub>3</sub>. Für die Haltbarkeit der Lsg. ist es nötig, sie mit HCl auf ein p<sub>H</sub> von 1,4—1,6 zu bringen; als Indicator ist Tropäolin OO schr brauchbar, das bei diesem p<sub>H</sub> eine beständige Rotfarbung zeigt. (Rev. gén. Teinture, Impress., Blanchiment, Apprêt 13. 753—59. Nov. 1935.)

Max Lüdtke, Bau der Pflanzenzellwand und dadurch bedingte Erscheinungen. Vf. bespricht den opt. wahrnehmbaren Bau der Zellwand. Für die Papierindustrie kommen als wichtige Zellelemente in Frage: die Tracheiden der Coniferen, die Gefäße u. Faserzellen der Laubhölzer u. der Gramineen, die Bastfaserzellen der Bastpflanzen u. die Samenhaare der Baumwolle. Hier sind in genau definierbaren Bauelementen abgelagert: Cellulose, Hemicellulosen, Lignine, Hautsubstanzen, Pektine u. Cuticularsubstanzen. Diese Faserelemente werden nach ihrer botan. u. chem. Beschaffenheit unter reichlicher Heranziehung der einschlägigen Literatur im einzelnen besprochen. Durch die neue Entdeckung des "Hautsystems" werden viele Erscheinungen erst einfach erklärbar. Vf. erläutert dies eingehend an der Permeabilität, der Quellung, dem Aufschluß durch die Sulfitkochung u. durch die Bleiche, der Carbonisierung durch Säure, welche die Hautsubstanz brüchig macht, der Festigkeit der Einzelfaser, der Verschiebung oder Knickung an Bastfasern u. am Mahlvorgang. Einzelheiten im Original. (Zellstoff u. Papier 15. 273—76. 320—23. 1935.) FRIEDEMANN.

James Strachan, Beständigkeit des ältesten Sulfitpapiers. Vf. hat ein von EKMAN stammendes Sulfitpapier aus dem Jahre 1886 untersucht. Das Papier war vergilbt u. im Vergleich zu heutigem von sehr geringer Qualität. Berst- u. Reißfestigkeit des Papieres waren n., die Falzfestigkeit mit 270 Doppelfalzungen auffallend hoch, augenscheinlich eine Folge unvollkommener Kochung. Das Papier hat anscheinend in 50 Jahren seine volle Festigkeit bewahrt; die Vergilbung ist eine Folge des hohen Ligningeh. Die Unters. gibt einen wertvollen Fingerzeig für die Haltbarkeit von Sulfitpapieren im allgemeinen. (Paper-Maker Brit. Paper Trade J. 91. Nr. 2. TechnSuppl. 17—18. 1/2. 1936.)

Fritz Ohl, Beitrag zur Reinigung von Filzen in der Papierindustrie. Bei der Reinigung von Papiermaschinenfilzen ist nicht allein auf den Reinigungsgrad, sondern auch auf Erhaltung von Weichheit, D., Porosität u. Saugfähigkeit zu achten. Bei den Verss. wurden benutzt: Soda, Seife, Soda + Wasserglas, Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, Ölsulfonate u. Fettalkoholsulfonate mit oder ohne Zusatz organ. Basen. Die Saugfähigkeit gewaschener Filze betrug, die Saugfähigkeit neuer Filze gleich 100 gesetzt, bei Soda nur 45, bei Fettalkoholsulfonaten 50, in Verb. mit milden Alkalien 60—88, bei Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 80. Ermittelt man den Grad der Faserschädigung nach Froboese mit Na-Hypochlorit als Chlorzahl bzw. "Gütezahl" u. setzt wieder neuen Filz gleich 100, so gibt Soda den Wert 30, die Fettalkoholsulfonate, mit oder ohne milde Basen, 85—100, u. Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 72. (Wbl. Papierfabrikat. 67. 149—51. 22/2. 1936.) FRIEDEMANN.

N. R. Pike, Invertzucker als Weichmachungsmittel in Papier. Um Papier weicher u. geschmeidiger zu machen, benutzt man nichthygroskop. Öle u. Mineralölemulsionen, hygroskop. Salze u. Stoffe, die gleichzeitig hygroskop. u. dabei glättend sind. Hierher gehören: Invertzucker, Glycerin, Glykol, Maissirup u. die neuen Prodd. Mannitol u. Sorbitol. Bei wenigen Prozent Weichmachungsmittel ist der W.-Geh. der Papiere bis zu 60% relativer Feuchtigkeit nicht höher als bei unbehandelten Papieren, dann wenig höher; bei hohen Prozentsätzen ist die W.-Aufnahme über 60% relativer Feuchtig-

keit erheblich u. zwar bei Glycerin viel mehr als bei Invertzucker. Die Weichheit wird durch Glycerin mehr erhöht als durch Invertzucker. Behandelt werden meist Pergamyn- u. Einwickelpapiere, sowie Streichpapiere. Bei den letzteren kann Invertzucker einen Teil des Caseinleims ersetzen. Verss., im Holländer Invertzucker zuzusetzen, hatten keinen Erfolg. Der Zucker macht Streichpapiere, besonders auch Offsetpapiere, weniger leicht rollend. (Paper Trade J. 102. Nr. 5. 39—42. 30/1. 1936.) FRIEDE.

hatten keinen Erfolg. Der Zucker macht Streichpapiere, besonders auch Offsetpapiere, weniger leicht rollend. (Paper Trade J. 102. Nr. 5. 39—42. 30/1. 1936.) FRIEDE.

W. Brecht und H. Hilz, Technologischer Eignungsvergleich zwischen der Harzund der Montanwachsleimung. Einfluβ der Trocknungsverfahren. Da Harz bei 60 bis 80° erweicht u. bei 100—120° schm., während Montanwachs bei 80° fl. wird, erschien es möglich, daß verschiedene Trockenverff. den Leimungsgrad bei Harz- u. Montanwachsleimung verschieden beeinflussen könnten. Untersucht wurden: 1. Trocknung in bewegter Luft bei 40°. 2. Ebenso, mit Nachtrocknung bei 95°. 3. Trocknung auf dem Trockenzylinder (Temp. 60-120°). 4. Ebenso mit 14 Stdn. Nacherwarmung bei 95°. Zu 1.: auch bei 5°/<sub>o</sub> Leimzusatz wurden Leimfestigkeitszahlen über 85 Sek. nicht erreicht; die Montanwachsleime erreichten dabei nur 40-60% der Leimfähigkeit des Harzes. Zu 2: während bei 14-std. Nacherwärmen bei 95° die Leimfestigkeit bei Harz nur um 50%, steigt, ist dies bei Montanwachs um ein mehrfaches — bis zum 3-fachen Wert wie bei Harz — der Fall. Zu 3: bei 1—30% Leinzussatz erreichen die Montan-wachsleime nur 42—60% der Harzleimfestigkeit, bei 4% sind beide gleich, darüber Montanwachs überlegen. Verss. mit 2% dunklem Montanwachs bei Zylindertempp. von 92—127° zeigten, daß mit steigender Temp. die Leimfestigkeit auf ein mehrfaches steigt. Zu 4: hier handelt es sich um Feuchterwarmung mit nachfolgender Wärmenachbehandlung. Bei der Nachbehandlung nimmt die Leimfestigkeit bei Harz um das 1,8-1,4-fache, bei Montanwachs aber um das 5-10-fache zu; die großen Möglichkeiten der Montanwachsleimung treten auch hier deutlich hervor. Im ganzen ist es grundsatzlich so, daß es bei der Harzleimung die Feucht- u. bei der Montanwachsleimung die Trockenerwärmung ist, mit der die beste Tintenfestigkeit erzielt wird. Um den großen Einfluß der Warmenachbehandlung bereits trockener Blätter zu veranschaulichen, haben Vff. verschieden geleimte Blätter 14 Stdn. mit stehender Luft auf verschiedene Tempp. erwärmt. Allgemein wird die Leimfestigkeit mit steigender Temp. der Nacherwärmung besser. Bei Harz ist die Verbesserung bei 1% Leim viel höher als bei 5%. Ähnlich ist es bei hellem u. mehr noch bei dunklem Montanwachsleim, wobei aber die Zunahme viel größer ist u. schon bei niedrigeren Tempp. eintritt. Die Erhöhung der Leimfestigkeit erfolgt sehr langsam: bei Harzleim u. hellem Montanleim ist das Maximum nach 5-6 Tagen erreicht, bei dunklem Montanleim, wo sich die Nacherwarmung besonders auswirkt, nach 7 Tagen noch nicht. (Wbl. Papierfabrikat. 67. 83-88. 103-07. 8/2. 1936.) FRIEDEMANN.

J. H. Haslam und F. A. Steele, Die Zurückhaltung von Pigmenten durch das Papier. Pigmente werden vom Papier zurückgehalten: 1. durch Filterwrkg. der feuchten Papierbahn, 2. durch Ausflockung unter der Wrkg. von Kräften an inneren Flächen u. 3. durch mechan. Festgehaltenwerden in Lücken der Faseroberfläche oder Einbettung in plast. Teile der Zellwand. Durch Filterwrkg. wird nur ein unbedeutender Teil der Pigmente zurückgehalten, da ihre Partikel zu klein dazu sind. Nur der mechan. festgehaltene Anteil von Pigment — im prakt. Betriebe mit Rückwasserverwendung rund 30°/<sub>0</sub> der Gesamtmenge — kann direkt bestimmt werden, da er bei Aufsehlämmung u. wiederholtem Auswaschen der Papiermasse im Gegensatz zu den durch Filterwrkg. u. Flockung festgehaltenen Anteilen an der Faser haften bleibt. (Paper Trade J. 102. Nr. 2. 36—39. 9/1. 1936.)

William R. Willets, Einfluβ von Mahlung und Pigmentzusatz auf die Blatteigenschaften. Vf. fand bei Verss. mit gebleichtem Sulfitstoff u. TiO₂ als Pigment, daß das Zurückhalten von TiO₂ durch Mahlung erhöht wird, u. daß Mahlung die Festigkeit erhöht, die Undurchsichtigkeit vermindert. Die Verminderung der Undurchsichtigkeit durch Mahlung ist bei Papieren ohne Fullstoff viel größer als bei solchen mit TiO₂. Der Verlust an Festigkeit infolge des Pigmentzusatzes ist viel geringer als der Gewinn, den man ohne Sehaden für die Undurchsichtigkeit durch Mahlung herausholen kann. Da TiO₂ die Undurchsichtigkeit auch bei kleinen Zusätzen genügend bewirkt, ist die Erhöhung des Aschengeh. u. der Rückgang an Festigkeit gering. (Paper Trade J. 102. Nr. 3. 36—39. 16/1. 1936.)

N. Ssoljuss und N. Laudenback, Die mechanische Festigkeit der Papiere in Abhängigkeit von der Zusammensetzung, Qualität und Mahlung des Zellstoffs im Hollander. Über den Einfluß der Reißlänge, Härte u. Mahlkonz. des Halbstoffs auf die Eigg. von

Papieren mit hohem Holzschliffgeh. (Mater. zentr. wiss. Forsch. Inst. Papierind. [russ.: Zentralny nautschno-issledowatelski Institut bumashnoi Promyschlennosti, Materialy Instituta] 1934. Nr. 4. 255—63.)

HANNS SCHMIDT.

N. G. Potapowa, Der Einfluß des Schüttelns auf die mechanische Festigkeit von Papier. Durch das Schütteln auf der Papiermaschine wird die Durchsicht u. Reißfestigkeit des Papiers erhöht. (Mater. zentr. wiss. Forsch.-Inst. Papierind. [russ.: Zentralny nautschno-issledowatelski Institut bumashnoi Promyschlennosti, Materialy Instituta] 1934. Nr. 4. 248—51.)

HANNS SCHMIDT.

—, Überblick über die Herstellung von Kraftpapier, wie es bei der Fabrikation von Packkartons gebraucht wird. Allgemeine Übersicht. (Le Papier 38. 905—16. 999—1015. 15/11. 1935.)

Charles G. Weber, Merle B. Shaw und E. A. Back, Einwirkung von Vergasungsmitteln auf Papier. Zu prüfen war, ob sich Büchereien usw. ohne Schaden mit den üblichen insekten- u. bakterientötenden Mitteln vergasen lassen. Geprüft wurden übliche Buch- u. Schreibpapiere aus reinem Lumpenstoff, Sulfit- u. Natronstoff. Vers.-Dauer 4½ Monate. Alle Papiere waren prakt. unempfindlich gegen HCN, CS<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> + CCl<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O + CO<sub>2</sub> u. HCO·O·CH<sub>3</sub> + CO<sub>2</sub>; es wurde 24 Stdn. vergast u. die Papiere erst bei 50% relativer Feuchtigkeit u. 75° F, dann bei 65% relativer Feuchtigkeit u. 70° F konditionniert. Dann wurden Falzzahl, SZ., pH, α-Cellulose, Cu-Zahl u. das Verh. bei künstlicher Alterung geprüft. Änderungen der Eigg. traten während der 4½-monatigen Beobachtung nicht ein. (J. Res. nat. Bur. Standards 13. 271—75. 1935.)

Bürgel, Lackierte und impragnierte Papiere. (Vgl. auch C. 1935. I. 3364.) Verwendung der Hartpapiere; ihre Herst. unter besonderer Berücksichtigung der dazu nötigen Maschinen. Lösungsm.-Wiedergewinnung. Herst. des "Igrafpergaments", das nach V. T. BAUSCH durch Impragnierung sehr fester Papiere mit fetten, glutin- u. proteinhaltigen Stoffen als ein dem tier. Pergament ähnliches Prod. hergestellt wird. (Zellstoff u. Papier 15. 498—504. 16. 19—21. Jan. 1936.) FRIEDEMANN.

(Zellstoff u. Papier 15. 498—504. 16. 19—21. Jan. 1936.) FRIEDEMANN. Rudolf Sieber, Über Zellstoffholz. Der W.-Gehalt von Zellstoffhölzern u. seine Bedeutung für das Gewicht, die räumliche Zus. u. die spezif. Wärme des Holzes. (Papierfabrikant 34. Ver. Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ing. 33—37. 2/2. 1936.) FRIEDE. Hans Georg Klein und Egon Kurzhals, Kochen von Buchenzellstoff nach dem

Hans Georg Klein und Egon Kurzhals, Kochen von Buchenzellstoff nach dem Sulfitverfahren. Besondere Arbeitsweisen erfordert das Entrinden des Buchenholzes. Für die Kochlauge halten Vff. entgegen anderen Ansichten einen hohen Kalkgeh. nicht für nötig, erachten vielmehr 1,1°/0 Cao für ausreichend. Zur Imprägnierung des Buchenholzes ist ein längerer Zeitraum vorzuschen als bei dem weicheren u. weitporigeren Nadelholz. Die Erfassung des Zeitpunktes des "Umkippens" der Kochung erfordert große Aufmerksamkeit. Die Ausbeuten sind gut, die Sortierung ohne unüberwindliche Schwierigkeiten. (Zellstoff u. Papier 15. 486—87. Dez. 1935.) FRIEDEMANN.

D. J. Pletschew, Die Verwendung der Weißtanne zur Herstellung von Halbstoffen zur Erzeugung von Zeitungspapier auf schnellaufenden Maschinen. Das Tannenholz oder dessen Gemisch mit Fichtenholz läßt sich auf Sulfitzellstoff ebenso gut verkochen u. bleichen wie Fichtenholz u. auf Zeitungspapier mit 23—28%, Zellstoff u. 72—77%, Holzschliff verarbeiten. Eine geeignete Kochsäure enthält z. B. 3—4%, SO<sub>2</sub> u. 0,7 bis 0,3%, CaO, die Anfangstemp. ist 35—50%, das Ankochen bis 110% dauert 2 Stdn., bei 110% 1 Stde., bis 145% 7—71%, Stdn. u. bei 145% 1½ Stdn. (Mater. zentr. wiss. Forsch.-Inst. Papierind. [russ.: Zentralny nautschno-issledowatelski Institut bumashnoi Promyschlennosti, Materialy Instituta] 1934. Nr. 4. 211—36.) HANNS SCHMIDT.

E. A. Ernstler, Trocknen von Sulfitzellstoff mit Beispielen aus der skandinavischen Zellstoffindustrie. Über neue Trockenmaschinen u. Hilfsapparaturen in den nord. Ländern. (Zellstoff u. Papier 15. 394—96. Okt. 1935.) FRIEDEMANN.

N. N. Nepenin, Die Sulfitkocherei in ihren gegenwartigen Abänderungen. Die

N. N. Nepenin, Die Sulfitkocherei in ihren gegenwartigen Abänderungen. Die neueren Verff. u. Vorschlage werden krit. behandelt. (Mater. zentr. wiss. Forsch.-Inst. Papierind. [russ.: Zentralny nautschno-issledowatelski Institut bumashnoi Promyschlennosti, Materialy Instituta] 1934. Nr. 4. 3—19.)

HANNS SCHMIDT.

—, Das Lignosulfit. Die von Vf. als "Lignosulfit" bezeichnete eingedickte Sulfitablauge stellt gewöhnlich eine hochviscose Fl. vom spezif. Gewicht 1,2 oder 32/34° Be u. einer Viscosität von 5—7° Engler dar. Sie enthält rund 53°/, Gesamtlösliches, davon 46,5 organ. u. 6,5 anorgan. Anteile. Im festen Zustand ist sie fast schwarz, mit glänzendem Bruch. Die Herst. beruht auf der Austreibung der SO<sub>2</sub> u. der Fällung des Kalks. Man verwendet die eingedickte Sulfitlauge als Klebemittel, als Schutzkoll., als

Dispergiermittel, bei der Herst. von Schwefelfarbstoffen u. zur Bereitung von akt. Kohle. (Rev. Produits chim. Actual. sei. reun. 38. 673—75. 30/11. 1935.) FRIEDEMANN.

A. Dobry, Perchlorate als Lösungsmittel fur Cellulose und ihre Derivate. Acetonlösliches Celluloseacetat löst sich bei Raumtemp. in den gesatt. wss. Lsgg. von Ca-, Mg-, Cu- u. Zn-Perchlorat, in der Warme in denen von Li-, Ag- u. bas. Pb-Perchlorat (schwer in Sr-Perchlorat), in Mg-Perchlorat (73 g trockenes Salz in 100 ccm Lsg.) in jeder Menge. Eine Lsg. von 9,3 g Acetat in 10 ccm Salzlsg. ist eine bei Raumtemp. feste elast. Paste, die bei 45° fl. wird. W.-Zusatz in kleiner Menge bewirkt noch keine Fällung, erhöht dagegen die Beweglichkeit, deren Maximum für 20/0ig. Celluloseacetatlsgg. bei 44 g Mg(ClO<sub>4</sub>), in 100 ccm Lsg. liegt. Chem. Veränderung des Celluloseacetates durch das Mg-Perchlorat findet nicht statt. Mit viel W. erfolgt Fallung poröser Flocken, die beim Trocknen stark schrumpfen. Folien aus diesem Material sind gute Ultrafilter. Bemerkenswert ist die starke Abhängigkeit der Lösefähigkeit der Perchlorate von der Herst, der Celluloseacetate: Zwei verschiedene Präparate lösten sich gleich gut in Mg-Perchlorat, aber nur eins in k. Ca-Perchlorat. — Lsgg. von Cellulosetriacetat in Perchloraten lassen sich nur indirekt herstellen durch Vermischen von Cellulosetriacetatlsg. in Methylformiat mit wss. Mg-Perchlorat u. Verdampfen des Methylformiats. Die übrigen Cellulosederivv. (Cellulose-tri- u. -dinitrat, -butyrat u. -benzylat) sind unter allen Bedingungen unl. - Cellulose (Baumwolle) ist unl. in Na-, Ca-, Mg-, Sr- u. Zn-Perchlorat, aber gut l. bei Raumtemp. in bestimmten wss. Lsgg. von bas. Be-Perchlorat. [Darst. durch Eintragen von Be(OH), in eine wss. Lsg. von Be(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Bldg. von 2Be(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·3BeO.] Die Cellulose löst sich in Mischungen von Be(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> mit dem bas. Salz (Optimum 57: 43), jedoch nicht in den reinen Komponenten. In den stets sauren Salzlsgg. (pH = -4,65 für gesatt. Be(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·Lsg. bis -0,89 für das bas. Salz) erfolgt allmählicher Abbau der Cellulose (Zunahme der Cu-Zahl, Abfall der Viscosität, abnehmende Fallbarkeit durch W.). Die regenerierte Cellulose enthält kein chem. gebundenes Be (Aschegeh. nur  $0.3^{\circ}/_{0}$ ). Die Auflsg. der Cellulose in Be-Perchlorat ist nicht durch dessen saure Rk. bedingt (wie bei  $H_{2}SO_{4}$  u. wss. HCl), denn das Maximum der Löslichkeit (bei  $p_{H}=-2.5$ ) liegt nicht beim Maximum des Sauregrades ( $p_{H}=$ 4,65). Die Lsgg. lassen sich im Gegensatz zu Schweizer-Lsgg. gut polarimetrieren. Für zwei verschiedene Celluloseproben wurden folgende Werte gefunden: 1. Praparat:  $[\alpha]_{652} = +7.9^{\circ}, \ [\alpha]_{578} = +9^{\circ}, \ [\alpha]_{512} = +12^{\circ}.$  2. Prāparat:  $[\alpha]_{652} = +10.2^{\circ}, \ [\alpha]_{578} = +12.2^{\circ}, \ [\alpha]_{512} = +14.2^{\circ}.$  (Bull. Soc. chim. France [5] 3. 312—18. Febr. 1936. Paris, Inst. f. physikochem. Biologie.)

V. E. Yarsley, Lösungs- und Weichmachungsmittel. Die neuere Entwicklung, ins-

V. E. Yarsley, Lösungs- und Weichmachungsmittel. Die neuere Entwicklung, insbesondere mit Bezug auf Acetylcellulose. Angaben über Ester, Ketone, Chlorkohlenwasserstoffe (Synthet. appl. Finishes 6. 226—27. 235. Dez. 1935.) SCHEIFELE.

—, Verfahren zur Verseifung von Gegenständen aus Celluloseestern. Die alkal. Verseifung von Acetatseide wird sehr beschleunigt, wenn man den Behandlungsbädern organ. Basen zusetzt, die N, P, As oder Sb enthalten. Dasselbe gilt für Druckpasten, die als wirksames Agens NaOH, Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> oder Wasserglas enthalten. Man benutzt insbesondere Prodd.. die eine gewisse Affinität zur Acetatseide haben, oder ein Kation mit ausgeprägter Capillaritätsaktivität besitzen. Nach einem Verf. der Soc. Aceta benutzt man z. B. eine ¹/₂₀·n. NaOH in einem Badverhältnis von 1:80, der man je Liter 3 g Dodecyltrimethylammoniumbromid zugegeben hat; Temp. 60°, Dauer 1 Stde. Ebenso kann man p-Äthoxyacetanilid-ω-trimethylammoniumbromid oder Diäthylbenzyldodecylammoniumchlorid verwenden u. ähnliche Verbb. — Im Original acht Ausführungsbeispiele. Nach dem Verf. behandelte Acetatseidengewebe lassen sich mit direkten Farbstoffen, wie Brillantbenzoblau 6 B tief u. gleichmäßig färben. (Ind. textile 52. 574—75. Nov. 1935.)

O. Succolowsky, Röntgenspektroskopische Untersuchungen an Kunstseiden. (Mitt-dtsch. Forsch.-Inst. Textil-Ind. Dresden 1935. Nr. 1. 4—7. — C. 1936. I. 1345.) Sü.

Fritz Ohl, Schutzanstriche für die Kunstseiden-, Zellwolle- und Folienindustric-Gegen Säureeinw. eignen sich Aluminiumfarben, Kunstharz- u. Chlorkautschukfarben. (Farben-Chemiker 6. 445—47. Dez. 1935.) SCHEIFELE.

D. Krüger, Transparentfolien aus Cellulose und Cellulosederivaten. Unter erschöpfender Heranziehung der einschlägigen Literatur werden beschrieben: Herst. der Transparentfolien (aus Viscose, Kupferseidenspinnlsg., Acetatlsg.), Struktur der Folien, mechan. Eigg. von Viscose-, Cuprophan-, Acetat- u. Celluloseätherfolien, W.-Empfindlichkeit, Gas- u. Dampfdurchlässigkeit der Transparentfolien u. ihre elektr. Isolierfähigkeit. (Zellstoff u. Papier 16. 9—11. 49—51. 1935.)

Ellery H. Harvey, Bibliographie der physikalischen Prüfung von Textilien (1909 bis 1934). (Amer. Dyestuff Reporter 24. 703-04. 714-15. 16/12. 1935.) FRIEDEMANN.

J. F. Holmes, Unterscheidung von Textilfasern. Allgemeine Übersicht über mkr. u. chem. Unterscheidungsmerkmale von Baumwolle, Leinen, Hanf, Jute, Ramie, Manila, Sisal, Wolle (n., chlorierte u. überchlorierte) u. Kunstseiden. (Text. Weekly 17. 11—13. 217. 226. 21/2. 1936.)

J. van Laethem und R. Vernimmen, Prüfung von Textilien, die für elektrische Isolationszwecke verwandt werden. Die Isolationsfähigkeit von Textilien hängt in hohem Maße von ihrem Geh. an in W. I. Elektrolyten ab. Es zeigt sieh, daß die Leitfähigkeitsmessung am wss. Extrakt der Faserstoffe einen Maßstab für die Isolation des Faserstoffs ergibt. Die Messungen wurden an einer Meßbrücke nach Kohlrausch ausgeführt. Die Unterss. ergaben die Notwendigkeit völligen Auswaschens der Faserstoffe, die zu Isolationszwecken bestimmt sind. (Instruments 8. 333—34. 339. Dez. 1935.)

Wm. D. Appel und Daniel A. Jessup, Beschleunigte Prüfung auf das Morschwerden erschwerter Scide. (J. Franklin Inst. 220. 793—94. Dez. 1935. — C. 1936. I. 2247.)

S. H. Clarke, Die Anwendung von mikrochemischen Prüfungen bei der Qualitätsbeurteilung von Eschenholz. Die Tatsache, daß Eschenhölzer von gleicher D. u. sehr ähnlicher anatom. Struktur zuweilen Unterschiede in der Druckfestigkeit von mehr als 30% aufweisen, deutet darauf hin, daß noch andere Faktoren mitbestimmend für diese Eig. sind, z. B. die physikal. u. (oder) chem. Natur der Holzsubstanz. Bei seinen Versszur Auffindung von Unterscheidungsmöglichkeiten solcher Holzer mit Hilfe von chem. Mitteln fand Vf. Phloroglucin-HCl hierfür geeignet. Während die Faserwände von Holzproben mit hoher Druckfestigkeit durch das Reagens rot gefärbt wurden, färbte sich bei dem Holz mit der geringsten Druckfestigkeit nur die mittlere Lamellenzone schwach rosa, die Wände blieben ungefärbt. Zwischen diesen Extremen wurden alle Übergänge beobachtet. Die geringe Widerstandsfähigkeit einer Anzahl schadhafter Hockeyschläger konnte mit Hilfe dieser Methode nachgewiesen werden. Von den sogenannten Standardigninreagenzien erwies sich allein Phloroglucin-HCl als geeignet für die Feststellung der Qualität des Holzes. (Nature, London 135. 910. 1935. Princes Risborough, Forest Products Research Lab.)

Robert E. Waterman und Charles O. Wells, Chemische Studien über Holzkonservierung. II. Musterziehen aus Pfählen für die chemische Analyse. (I. vgl. C. 1935. I. 1145.) Richtige Muster, die Kern- u. Splintholz erfassen, werden entweder durch Absägen eines Querschnitts hergestellt, oder einfacher mit Hilfe eines Bohrers, mit mit dem in radialer Richtung dünne Zylinder aus dem Pfahl ausgebohrt werden. Nähere Angaben über die Fehlergrenzen bei dieser Probenahme u. ihre mathemat. Grundlagen werden von Vff. u. als Nachtrag von R. L. Peek gegeben. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 6. 310—14.)

Robert E. Waterman, F. C. Koch und W. Mc Mahon, Chemische Studien über Holzkonservierung. III. Analyse von konserviertem Holz. (I. vgl. WILLIAMS, C. 1935. I. 1145; II. vorst. Ref.) Vff. behandeln folgende Unterss.: 1. frisch behandelte Pfahle, 2. im Betrieb befindliche u. 3. ausgebaute Pfähle. Berücksichtigt wird vor allem die Kreosotimpragnierung. Zu 1.: das zerkleinerte Muster wird in einem Extraktionsapp. mit W.-Abscheidungsansatz mit Toluol oder Xylol erschopfend extrahiert. Ursprungliches Holzgewicht minus W. u. Holzrückstand gibt das Kreosot; die in den Lösungsmm. l. Holzanteile sind zu vernachlässigen. Zu 2.: das zerkleinerte Muster wird mehrere Wochen über CaCl<sub>2</sub> getrocknet, mit Ä. extrahiert u. wieder über CaCl<sub>2</sub> oder im Ofen bei 105° getrocknet. Die Differenz zwischen ursprünglichem u. extrahiertem Holz ist das Kreosot. Zu 3.: Querschnitte aus verschiedenen Teilen des Pfahls werden entweder mit Xylol oder Toluol, oder für genauere Bestst. mit A. extrahiert. Zur Prüfung der Giftigkeit der Extrakte werden die ath. Extrakte mit Agar-Agar, Malz u. W. gemischt u. mit holzzerstorenden Bakterien, wie Fomes annosus, Lentinus lepideus, Poria in-erassata oder Coniophora cerebella, geimpft u. 4 Wochen beobachtet. Im Krcosot wird W. durch Erhitzen am Rückflußkühler mit W.-Abscheider mit Xylol oder Toluol ermittelt. Teersäuren bestimmen Vff. durch Extrahieren der Bzl.-Lsg. mit NaOH u. Abscheiden durch Ansauern der wss. Lsg. mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Zur Best. anorgan. Konservierungsmittel wird nach BATEMAN mit HNO3, KClO3 u. H2SO4 abgeraucht u. die Metalle in der Lsg. bestimmt. As wird unter Zusatz von KBr u. Hydrazinsulfat mit HCl aus der BATEMANschen Lsg. überdest. Zn wird nach Oxydierung u. Abfiltrierung des Fe durch

Titration mit K-Ferrocyanid mit Diphenylamin als Indicator bestimmt. Cu wird als CuS bestimmt, Hg wird aus der mit HNO<sub>3</sub> u. KMnO<sub>4</sub> versetzten Aufschwemmung des fein geraspelten Musters elektrolyt. abgeschieden, gel. u. mit NH<sub>4</sub>·CNS u. Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> titriert. NaF in Holz wird nach Veraschung des Musters nach Hawley nach der Pb-Chlorfluoridmethode bestimmt. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 6. 409—13.) FRIEDE.

So Uchida, Sanye Ai und Jiro Nagasawa, Untersuchungen über Behandlung von Holz zwecks Erhöhung der Feuerbeständigkeit. I. Ein Apparat zur Bestimmung des Entflammungspunktes von Holz. Die Holzprobe wird in einem elektr. Ofen erhitzt, u. die entwickelten Gase werden durch einen elektr. Funken entzündet. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 38. 166B—167B. 1935. Ookayama, Tôkyô, Res. Station of Building Material Tôkyô Technical Univ. [Nach engl. Auszug ref.])

JÜ. SCHMIDT.

Roger C. Griffin und Russell W. Mc Kinley, Studien über Reiß- und Berstfestigkeit. Kontrolle der Standards für Reißfestigkeit (T 404 m) u. für Berstfestigkeit (T 403 m) durch das Paper Testing Committee der Tappi. (Paper Trade J. 102. Nr. 2. 34—35. 9/1. 1936.)

James d'A. Clark, Einige Bemerkungen über Berst-, Reiβ- und Dehnungsmessungen. (Vgl. auch vorst. Ref.) Verbesserungen an den Standardmethoden der Tappi. Umrechnungen u. apparative Änderungen sind mit den vorgeschlagenen Verbesserungen nicht verknüpft. (Paper Trade J. 102. Nr. 2. 40—42. 9/1. 1936.) FRIEDEMANN.

Philip W. Codwise, Wasserfestigkeit von Papier. Im Gegensatz zu den Methoden, die die Leimung u. W.-Festigkeit des Gesamtblattes erfassen, wird hier die Leimfestigkeit nahe der Oberfläche des Blattes geprüft. Vf. hat die Methode nach Cobb ausgearbeitet u. geprüft, bei der auf einen begrenzten Flächenraum des Musters W. in regelmäßigen Zeitabständen aufgetropft u. die W.-Aufnahme durch Wägung bestimmt wird. (vgl. Codwise, C. 1930. I. 3506. 1932. I. 2403. 1934. II. 538, u. Cobb, C. 1934. II. 365. 1936. I. 1542). Vf. empfiehlt, die Methode weiter auszuarbeiten, um den Leimungsgrad in verschiedenen Schichten der Blätter u. Pappen feststellen zu können, was heute noch kaum möglich ist. (Paper Trade J. 102. Nr. 3. 39—43. 16/1. 1936.) FRIEDEMANN.

Kurt Berndt, Die Bestimmungen des Säure- bzw. Alkalitatsgrades von Papier. Krit. Besprechung der bekannten ph-Best.-Methoden. Vf. führt die ph-Best. an der Papieroberflache aus, indem er das Papier mit der Indicatorlsg. (TÖDT) betupft u. die Farbe mit der Skala vergleicht. Diese gute Methode ist nicht bei stark gefärbten u. zu saugfahigen Papieren möglich. Die durch Titration mit ½100-n. NaOH erhaltenen SZ-Werte sind dem ph nicht immer parallel. Einzelheiten für alle Methoden werden gegeben. Das ph von Papieren liegt zwischen 3,2 u. über 8. Saure Rk. kommt meist von hohem Alaungeh. Saure Papiere sind für viele Zwecke (z. B. bei Metallen) ungeeignet. Über ph u. Alterungsbeständigkeit vgl. Korn (C. 1931. I. 2821), Minor (C. 1932. I. 2912) u. a.; ph u. Färbung Pestalozzi (C. 1932. II. 797). (Zellstoff u. Papier 15. 487—91. 16. 15—18. Jan. 1936.)

Studiengesellschaft für Faserveredelung m. b. H., Deutschland, Wasserabstoβendes Textilgut. Das Fasergut wird mit wss. Dispersionen von höheren Fettsäureanhydriden, zu deren Herst. als Dispergator Seife verwendet worden ist, behandelt, darauf getrocknet u. ca. ½—1 Stde. einer erhöhten Temp., vorzugsweise von 70—80°, ausgesetzt. Danach wird bis zur Entfernung des Seifengeruchs gespült. Zweckmaßig wird die Ware vor der Behandlung in üblicher Weise mit Seife gereinigt. Bei Verwendung von ungebleichter u. ungebäuchter Baumwollware wird die Wärmenachbehandlung in der Weise durchgeführt, daß das imprägnierte Gut ¼—½ Stde. einer Temp. von ca. 150° ausgesetzt wird. Z. B. werden 10 kg eines geschmolzenen, aus Stearin u. Essigsäureanhydrid hergestellten Fettsäureanhydrids mit 250 l einer 75°/ojg. Kaliseifenlsg. von 75° verrührt; diese Verteilung wird mit 250 l h. W. verd., u. es wirds oe eine für das Verf. geeignete, hinreichend stabile Dispersion erhalten. Der nach dem Verf. erzielte Wasserdichteffekt ist waschbeständig. (F. P. 791 435 vom 19/6. 1935, ausg. 11/12. 1935. D. Prior. 3/7. 1934.)

Joseph Brandwood, Southport, Lancaster, England, Gummierte Garne. Die zu den Garnen zu verzwirnenden Einzelfäden werden zweckmäßig in Form von Kreuzspulen unter Druck mit einer Kautschukdispersion imprägniert u. mit Hilfe eines Luftstromes vom Überschuß der letzteren befreit. Die Verzwirnung der so präparierten Fäden in noch feuchtem Zustande kann sofort oder auch erst nach einiger Zeit ohne Schwierigkeit erfolgen. Die Arbeitsweise wird mit Hilfe einer Zeichnung der Apparatur

naher erläutert. (E. P. 435 395 vom 16/3. 1934 u. 27/2. 1935, ausg. 17/10. 1935.)

E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: Harold S. Holt, Wilmington Del., V. St. A., *Überzugsmittel* zur Verwendung bei der Herst. von kautschukkiertem Gewebe. Es besteht aus dem Rk.-Prod., das durch Erhitzung von Asphaltöl u. S im Gewichtsverhältnis von 97 bis 99:3 bis 1 erhalten worden ist, wobei die Erhitzung bis zur Erzielung der Viscosität 80 fortgesetzt wird, der einem Gewichtsverlust der Ausgangsmischung von 22—25°/<sub>0</sub> entspricht, außerdem aus einem Pigment, einem Bitumen u. einem trocknenden Öl, gegebenenfalls einem Verdünnungsmittel. Als Pigmente werden genannt: Chromgelb, Chromgrün, Eisenoxyde u. dgl. (A. P. 2002634 vom 7/3. 1930, ausg. 28/5. 1935.)

Olav Berg, Paterson, Max Imhoff, Clifton, und Oernulf H. Heiberg, Hawthorne, N. J., V. St. A., Erschweren von Seide, dad. gek., daß man die zinnerschwerte Faser aufeinanderfolgend mit Lsgg. eines organ. Zn-Salzes von niederer Acidität u. konstantem ph, z. B. mit Lsgg. von Zn-Acetat (I) u. dann mit Fixierbädern, wie Lsgg. von Na-Phosphat (II) oder Na-Silicat (III) behandelt u. gegebenenfalls noch Lsgg. von Pb-Acetat u. II folgen läßt oder einschiebt. An Stelle von I können auch Lsgg. von Zn-Formiat oder Cd-Formiat oder Cd-Acetat Verwendung finden. — Z. B. kann mit Sn-Phosphat erschwerte u. mit III nachbehandelte Seide mit einer alkal. Lsg. von 3° Bé, hergestellt durch Eintropfen von NH<sub>3</sub>-Lsg. in I, bis die zuerst entstehende Fällung wieder verschwunden ist (IV), 1 Stde. bei 60° behandelt werden. Nach dem Waschen folgt III, dann wieder IV u. schließlich nochmals III. (A. P. 1990 449 vom 24/8. 1926, ausg. 5/2. 1935.)

J. W. Zanders, Wasserzeichen, die nur in der Durchsicht sichtbar sind, werden mit einer deckenden Farbe auf das Papier gedruckt, worauf das Papier einen Überzug ("Strich") mit einer deckenden Farbe erhält. (F. P. 783 749 vom 8/1. 1935, ausg. 18/7. 1935. D. Prior. 9/1. 1934.)

KITTLER.

Papierfabrik Spechthausen A.-G., Spechthausen, Sicherheitspapier. Der Papierstoff wird zusammen mit Ferrocyaniden, z. B. mit Mn-Ferrocyanid, u. fein gepulvertem metall. Fe nebst den üblichen Leimmitteln zu einem prakt. neutralen maschinenfertigen Papier verarbeitet, das alsdann so schnell mit einer alkoh. oder wss. Lsg. aromat. Oxycarbonsäuren, wie Gallus-, Pyrogallussäure, Tannin o. dgl., gesätt. u. so schnell getrocknet wird, daß eine schädliche Farbrk. zwischen dem metall. Fe u. den Oxycarbonsäuren in feuchtem Zustand nicht stattfinden kann. — Das Papier findet Verwend. zur Herst. von Scheckheften, Sparkassenbüchern, Wechselblanketten o. dgl. — Hierzu vgl. D. R. P. 597 315; C. 1934. II. 3202. (Dän. P. 51 133 vom 15/3. 1935, ausg. 13/1. 1936. D. Prior. 20/3. 1934.)

Portals Ltd. und John Knaggs, England, Herstellung von wasserdichtem Papier. Das Papier wird mit einer Lsg. eines Proteins oder mit einer Emulsion, die neben Proteinen Kautschuk, Latex, trocknende Öle oder Harze enthält, imprägniert u. dann mit einer Lsg. behandelt, die 2% H·CHO, 0,2% Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> u. 5—10% Dextrin, vorteilhaft ein Gemisch von Tapiocadextrin u. Kartoffelstärkedextrin, enthält. Das Papier wird danach noch etwa 24 Stdn. feucht gehalten u. dann getrocknet. (E. P. 436 878 vom 20/4. 1934, ausg. 14/11. 1935.)

Hercules Powder Co., übert. von: Walter D. Bowlby, Wilmington, Del., V. St. A., Herstellung von wasser- und fettdichtem und geruchlosem Verpackungspapier. Auf das Papier wird zunächst ein Überzug aufgebracht, der 2—25% Stärke (I), 0,5—20% eines Weichmachungsmittels (III) u. 97,5—55% W. enthält. Z. B. werden 9% I, 3% Glycerin u. 88% W. — oder 5% I, 2% sulfoniertes Ricinusol u. 93% W. benutzt. Darüber kommt ein Nitrocelluloselack, der z. B. 66% Nitrocellulose (II) u. 34% III — oder 25% II, 60% Harz u. 15% III enthält. (A. P. 2028 189 vom 12/10. 1932, ausg. 21/1. 1936.)

Leon Lilienfeld, Wien, Herstellung von Kohlenhydratderivaten. Man alkyliert oder aralkyliert in Alkalien 1. Oxalkyläther (I) von Cellulose (II), Stärke (III), Dextrin (IV), sowie Inulin, Lichenin, Tragant, Agar-Agar, Pflanzengummi. Die aus Glykol-, Propylenglykol- oder Glycerinäthern von II, III oder IV mittels (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (V) oder C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Cl (VI) erhaltenen Alkyloxalkyläther (VII) haben, je nach dem Alkylierungsgrade, sehr verschiedene Löslichkeitseigg. Aus Lsgg. mit höchstens 3°/o I erhalt man mittels höchstens 5—7-facher Mengen V oder VI in k. W. l. Prodd., deren wss. Lsgg. durch Hitze nicht gefällt werden; I mit wenigstens 2—3 Oxalkylgruppen geben in W., wss. A., Bzl., A., Bzl.-A., A.-A. u. üblichen Lösungsmm. für hochalkylierte Celluloseather 1. oder auch

3054

in W. unl. Prodd., die zur Herst. von hochwertigen geformten Gebilden geeignet sind. — Je 100 (Teile) II werden in Form von wss. Lsgg. einer Oxalkylcellulose (VIII) nach einem der folgenden Verff. alkyliert: 1. 1200 einer Lsg. mit je 8% VIII u. NaOH (IX) vermischt man während 2 Stdn. mit 360 V unter Erhitzen von 20 auf 47°, erhitzt dann 1 Stde. von 45—57°, kühlt ab, gibt 2000 W. u. 400 10°/oig. HCl zu u. fällt den VII durch Erhitzen. 2. 3333 einer Lsg. mit 3°/o VIII u. 8°/o IX werden während 10 Min. mit 1000 V unter Erhitzen von 0 auf 44° vermischt, dann 20 Min. bis auf 80°, 40 Min. bei 80° u. 1 Stde. bei 90° erhitzt, nach dem Kuhlen mittels 10°/oig. H. SO4 auf eine Lsg. mit 1°/o H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> eingestellt u. der VII wie oben gefällt; oder: die Lsg. mit 10% ig. HCl neutralisiert, dialysiert, auf dem W.-Bad konz. u. der VH mit konz. A. gefallt. 3. 1666 einer Lsg. mit 6% VIII u. 8% IX werden während 2 Stdn. mit 450 V unter Erhitzen von 20 auf 45° versetzt, noch 1½ Stdn. bei 50° erhitzt, dann mit 616 gepulverten IX u. hierauf mit 485 V verknetet u. 31/4 Stdn. auf 50° erhitzt; die 2. Alkylierungsstufe wird wiederholt. 4. Die rohe Rk.-M. von einer VIII wird 8-12 Stdn. mit 160 VI u. eventuell 50 IX bei 110° erhitzt, der VII mit Bzl. extrahiert u. in A. gefällt; oder: die M. mit 400 VI erhitzt u. mit h. W. ausgewaschen. - 100 VIII werden unter Kühlung mit 100 50% aig. IX u. eventuell 20 festen IX u. 47 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (enthaltend 15%, W.) unter Aufnahme von 10 bzw. 40 Luftfeuchtigkeit gemischt u. im Drehautoklaven 10 Stdn. mit 100 bzw. 160 VI u. 200—300 Bzl. bei 96—100° erhitzt. — Die Na-Verb. des I aus 100 III oder IV wird mit 8,5 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 160 VI u. 300 Bzl. 12 Stdn. bei 110° erhitzt u. aus dem Rohprod. der VII mit Bzl. extrahiert. (E. P. 427 388 vom 17/7. 1933, ausg. 23/5. 1935. F. P.

779 064 vom 17/7. 1934, ausg. 29/3. 1935. E. Prior. 17/7. 1933.) HANNS SCHMIDT. Viscose Co., Marcus Hook, Pa., übert. von: Hobart O. Davidson, Meadville, Pa., Fällen von Celluloseacetat. Zum leichteren Auswaschen u. Trocknen des Acetats u. zur Herst. von Filmen u. Fäden mit gleichmäßigen Eigg. wird die Acetylierungsmasse durch eine enge Öffnung unter Abtrennung gleich großer Teilchen ins wss. Fällbad gedrückt. (2 Zeichnungen.) (A. P. 2021 837 vom 31/10. 1933, ausg. 19/11. 1935. HANNS SCHMIDT.

John Wilfred Brown, Sydney, Australien, Herstellung von kolloidalen Celluloselösungen. Die Herst. von Fasern u. Folien aus Viscose (I) u. von I aus Zellstoff (II) läßt sich auf 5-6 Stdn. abkurzen, wenn man ohne Laugenuberschuß bereitete Alkalicellulose (III) u. die I ohne Reifen sofort weiterverarbeitet u. alle Rk.-Stufen bei 12-180 ausführt. — 4 (Teile) II in Flockenform (als α-Cellulose gerechnet) werden 20-40 Min. mit 13 18,5—19,5°/ojg. NaOH-Lsgg. verknetet, die III anschließend 30 Min. mit 12 bis 15°/<sub>0</sub> CS<sub>2</sub> behandelt u. dann 40—75 Min. mit Lsgg. von 2,5—4,5°/<sub>0</sub> NaOH u. 1°/<sub>0</sub> Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>. zum Schluß unter Zusatz von 0,05—0,1°/<sub>0</sub> (vom Cellulosegewicht) Alkalioleat oder -stearat, zu einer I mit 6—8°/<sub>0</sub> Cellulose verrührt; letztere beiden Rkk. sind auch gleichzeitig ausführbar. (Aust. P. 16 750/1934 vom 14/3. 1934, ausg. 6/6. 1935.) HANNS SCHMIDT.

Henry Dreyfus, London. Herstellung von künstlichen Fäden, Bändern, Garnen  $u.\,dgl.$  aus Cellulosederivv., gek. durch den Zusatz von 1— $10^{\circ}/_{\circ}$  gebleichtem oder umgefällten Lignin bzw. dessen Estern oder Athern zur Spinnlsg., die trocken oder naß, gegebenenfalls unter zusätzlicher Streckung, versponnen wird. Eine nachtragliche oberflächliche Verseifung ist empfehlenswert. Die Gebilde zeichnen sich durch gedämpften Glanz, verbesserte Farbstoffaffinität u. Festigkeit aus. Zu ähnlichen Ergebnissen führt das Überziehen von Fäden mit 50% ig. wss.-alkoh. Ligninlsg. von 80-90°. (E. P. 429 102 vom 22/11. 1933, ausg. 20/6. 1935.) SALZMANN.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Herstellung von Kunstseide oder Kunstspinnfasern wolleähnlichen Charakters aus Celluloselösungen, insbesondere aus Viscose, dad. gek., daß man der Spinnlsg. möglichst unmittelbar vor dem Verspinnen. z. B. auf dem Wege vom Spinnkessel zur Spinnduse oder unmittelbar vor oder während der Entluftung pflanzliche oder tier. Eiweißstoffe zufügt. Um die Anfarbbarkeit der Fasern durch saure Wollfarbstoffe weiterhin zu begünstigen, kann man dem Spinnbad Mctallsalze, wie ZnSO<sub>4</sub>. MgSO<sub>4</sub> oder Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> zugeben. Ferner empfiehlt sich eine Nachbehandlung der Fasern mit HCHO. (Oe. P. 144 017 vom 2/11. 1934, ausg. 27/12. 1935. D. Prior. 24/11. 1933.) SALZMANN.

I. G. Farbenindustrie Akt. Ges.. Frankfurt a. M., Entschwefeln und Nachbehandeln von Viscosekunstseide, dad. gek., daß wss. Lsgg. von Wasch- u. Netzmitteln folgender Gruppen verwendet werden: 1. Saure Ester von Fettalkoholen mit mehrbas. organ. Sauren, z. B. saure Phthalsaureester. 2. Hohere Fettamine u. deren Derivv.. z. B. Stearylamine Stearylpyridiniumchlorid, Oxathyloleylamin. 3. Fettamide von British Celanese Ltd., London, Donald Finlayson und Ernest Leslie Greenwood, Spondon, England, Behandeln von Textilmaterialien. Man beladet Celluloscderivv., wie Celluloscacetat enthaltende laufende Fäden während der mechan. Verarbeitung zur Verhütung der elektr. Aufladung mit 5—25% ig. Legg. eines Alkylolamins oder derer Derivv., teilweise veresterten 2- oder mehrwert. Alkohols oder o-Aminoalkylamids einer Fettsäure in unter 85% sd., sehr flüchtigen Lösungsmm., z. B. mit Triäthanolaminoleat in Petroläther oder mit Glykolbew. Glycerinmonooleat. (E. P. 416 028 vom 2/3. 1933, ausg. 4/10. 1934.)

Camille Dreyfus, New York, N. Y., übert. von: George Schneider, Montclair, N. J., V. St. A., Verarbeitung von Cellulosederivaten. Man vermeidet das Auftreten von Fällungserscheinungen beim Vergießen der Lsgg. wasserfreier Cellulosederivv., wie Celluloseacetat, in flüchtigen wasserfreien Lösungsmm. zu Filmen, Folien u. dgl. durch Zusatz eines verhältnismäßig wenig flüchtigen, mit W. mischbaren Stoffes, wie Diacetin, zur Lsg. (Can. P. 346 264 vom 24/11. 1932, ausg. 20/11. 1934.)

Wolff & Co., Komm.-Ges. auf Aktien, Walsrode, Folien aus Formylcellulose. Als Ausgangslsg. dient das primāre Formylierungsgemisch, enthaltend Formylcellulose, HCOOH (I) u. den Katalysator. Diese Mischung wird durch Gießen in Folienform gebracht u. nach völliger oder teilweiser Entfernung der Ameisensaure in einem Fällbad, z. B. W., gefällt. — Die Ausgangsmischung wird z. B. aus 50 kg Cellulose u. 700 kg einer 30% ofg. ZnCl<sub>2</sub>-Lsg. in konz. I bei Tempp. nicht über 35% bereitet. (E. P. 439 793 vom 14/6. 1935, ausg. 9/1. 1936. D. Prior. 16/6. 1934.)

Camille Dreyfus, New York, N. Y., übert. von: Henry Jacobsen, Englewood, N. J., Herstellung plastischer Massen durch Dispergieren u. Vermahlen thermoplast. organ. Stoffe, wie Celluloseacetat, in einer nichtlösenden Fl., z. B. durch Verreiben zwischen Mahlflächen. Anschließend wird ein Weichmacher zugesetzt, der in einer ebenfalls die plast. M. nichtlösenden Fl., die mit der erstgenannten mischbar ist, gel. ist. (Can. P. 349 034 vom 30/3. 1933, ausg. 19/3. 1935.)

BRAUNS.

Camille Dreyfus, New York, N. Y., übert. von: Henry Jacobsen, Englewood, N. J., V. St. A., *Plastische Masse*, hergestellt durch Dispergieren einer organ. thermoplast. M., wie Celluloseacetat, u. eines Weichmachers, sowie Leinöl oder Schellack in einer nichtlösenden Fl. (Can. P. 349 035 vom 30/3. 1933, ausg. 19/3. 1935.) Brauns.

Celanese Corp. of America, Del., übert. von: George Schneider, Montclair, N. J., V. St. A., Naphthensäureester werden in üblicher Weise, z. B. durch Rk. der Säure bzw. ihres Anhydrids oder Chlorids mit Alkoholen in Ggw. von Katalysatoren oder H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, gewonnen. Das Säuremolekül kann durch Äthyl, Methyl, Propyl, Phenyl, Cl, Br, J usw. substituiert sein. Als Alkohole kommen in Betracht: Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Butyl-, Benzylalkohol, Phenol, partielle Äther von Polyalkoholen wie Äthylenglykolmonomethyläther. Man verwendet sie zusammen mit Cellulosederiw., wie -nitrat, -formiat, -acetal, -propionat, -butyrat, Methyl-, Äthyl-, Benzylcellulose als Weichmachungsmittel, zur Filmbereitung, für Lacke, zum Spinnen von Faden u. Garnen.

in W. unl. Prodd., die zur Herst. von hochwertigen geformten Gebilden geeignet sind. — Je 100 (Teile) II werden in Form von wss. Lsgg. einer Oxalkylcellulose (VIII) nach einem der folgenden Verff. alkyliert: 1. 1200 einer Lsg. mit je 80/0 VIII u. NaOH (IX) vermischt man während 2 Stdn. mit 360 V unter Erhitzen von 20 auf 47°, erhitzt dann 1 Stde. von 45—57°, kühlt ab, gibt 2000 W. u. 400 10°/oig. HCl zu u. fallt den VII durch Erhitzen. 2. 3333 einer Lsg. mit 3°/o VIII u. 8°/o IX werden während 10 Min. mit 1000 V unter Erhitzen von 0 auf 44° vermischt, dann 20 Min. bis auf 80°, 40 Min. bei 80° u. 1 Stde. bei 90° erhitzt, nach dem Kühlen mittels 10°/0ig. H2SO4 auf eine Lsg. mit 1°/0 H.SO<sub>4</sub> eingestellt u. der VII wie oben gefallt; oder: die Lsg. mit 10<sup>o</sup>/oig. HCl neutralisiert, dialysiert, auf dem W.-Bad konz. u. der VII mit konz. A. gefallt. 3. 1666 einer Lsg. mit  $6^{\circ}/_{\circ}$  VIII u.  $8^{\circ}/_{\circ}$  IX werden wahrend 2 Stdn. mit 450 V unter Erhitzen von 20 auf 45° versetzt, noch  $1^{1}/_{\circ}$  Stdn. bei 50° erhitzt, dann mit 616 gepulverten IX u. hierauf mit 485 V verknetet u. 31/4 Stdn. auf 500 erhitzt; die 2. Alkylierungsstufe wird wiederholt. 4. Die rohe Rk.-M. von einer VIII wird 8-12 Stdn. mit 160 VI u. eventuell 50 IX bei 110° erhitzt, der VII mit Bzl. extrahiert u. in A. gefällt; oder: die M. mit 400 VI crhitzt u. mit h. W. ausgewaschen. — 100 VIII werden unter Kühlung mit 100 50% ig. IX u. eventuell 20 festen IX u. 47 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (enthaltend 15%, W.) unter Aufnahme von 10 bzw. 40 Luftfeuchtigkeit gemischt u. im Drehautoklaven 10 Stdn. mit 100 bzw. 160 VI u. 200-300 Bzl. bei 96-100° erhitzt. — Die Na-Verb. des I aus 100 HI oder IV wird mit 8,5 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 160 VI u. 300 Bzl. 12 Stdn. bei 110° erhitzt u. aus dem Rohprod. der VII mit Bzl. extrahiert. (E. P. 427 388 vom 17/7. 1933, ausg. 23/5. 1935. F. P. 779 064 vom 17/7. 1934, ausg. 29/3. 1935. E. Prior. 17/7. 1933.) HANNS SCHMIDT.

Viscose Co., Marcus Hook, Pa., übert. von: Hobart O. Davidson, Meadville, Pa., Fällen von Celluloseacetat. Zum leichteren Auswaschen u. Trocknen des Acetats u. zur Herst. von Filmen u. Fäden mit gleichmäßigen Eigg. wird die Acetylierungsmasse durch eine enge Öffnung unter Abtrennung gleich großer Teilchen ins wss. Fällbad gedrückt. (2 Zeichnungen.) (A. P. 2 021 837 vom 31/10. 1933, ausg. 19/11. 1935.)

John Wilfred Brown, Sydney. Australien, Herstellung von kolloidalen Cellulose-lösungen. Die Herst. von Fasern u. Folien aus Viscose (I) u. von I aus Zellstoff (II) läßt sich auf 5—6 Stdn. abkürzen, wenn man ohne Laugenüberschuß bereitete Alkalicellulose (III) u. die I ohne Reifen sofort weiterverarbeitet u. alle Rk.-Stufen bei 12—18° ausführt. — 4 (Teile) II in Flockenform (als α-Cellulose gerechnet) werden 20—40 Min. mit 13 18,5—19,5°/ο ig. NaOH-Lsgg. verknetet, die III anschließend 30 Min. mit 12 bis 15°/ο CS, behandelt u. dann 40—75 Min. mit Lsgg. von 2,5—4,5°/ο NaOH u. 1°/ο Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>. zum Schluß unter Zusatz von 0,05—0,1°/ο (vom Cellulosegewicht) Alkalioleat oder -slearat, zu einer I mit 6—8°/ο Cellulose verrührt; letztere beiden Rkk. sind auch gleichzeitig ausführbar. (Aust. P. 16 750/1934 vom 14/3. 1934, ausg. 6/6. 1935.)

Henry Dreyfus, London. Herstellung von künstlichen Fäden, Bändern, Garnen u. dgl. aus Cellulosederivv., gek. durch den Zusatz von 1—10°/0 gebleichtem oder umgefällten Lignin bzw. dessen Estern oder Äthern zur Spinnlsg., die trocken oder naß, gegebenenfalls unter zusätzlicher Streckung, versponnen wird. Eine nachträgliche oberflächliche Verseifung ist empfehlenswert. Die Gebilde zeichnen sich durch gedämpften Glanz, verbesserte Farbstoffaffinität u. Festigkeit aus. Zu ähnlichen Ergebnissen führt das Überziehen von Fäden mit 50°/0 gg. wss.-alkoh. Ligninlsg. von 80—90°. (E. P. 429 102 vom 22/11. 1933, ausg. 20/6. 1935.)

I. G. Farbenindustrie Akt. Ges., Frankfurt a. M., Herstellung von Kunstseide oder Kunstspinnfasern wolleähnlichen Charakters aus Celluloselösungen, insbesondere aus Viscose, dad. gek., daß man der Spinnlsg. möglichst unmittelbar vor dem Verspinnen, z. B. auf dem Wege vom Spinnkessel zur Spinndüse oder unmittelbar vor oder während der Entlüftung pflanzliche oder tier. Eiweiβstoffe zufügt. Um die Anfarbbarkeit der Fasern durch saure Wollfarbstoffe weiterhin zu begünstigen, kann man dem Spinnbad Metallsalze, wie ZnSO<sub>4</sub>. MgSO<sub>4</sub> oder Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> zugeben. Ferner empfiehlt sich eine Nachbehandlung der Fasern mit HCHO. (Oe. P. 144 017 vom 2/11. 1934, ausg. 27/12. 1935. D. Prior. 24/11. 1933.)

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Entschwefeln und Nachbehandeln von Viscosekunstseide, dad. gek., daß wss. Lsgg. von Wasch- u. Netzmitteln folgender Gruppen verwendet werden: 1. Saure Ester von Fettalkoholen mit mehrbas. organ. Sauren, z. B. saure Phthalsäureester. 2. Höhere Fettamine u. deren Derivv. z. B. Stearylamine Stearylpyridiniumchlorid, Oxathyloleylamin. 3. Fettamide von

aromat. Amidosulfonsäuren, z. B. Laurylnaphthionsäure. 4. Alkylierte u. oxalkylierte aromat. u. hydroaromat. Sulfonsäuren, z. B. Benzylnaphthalinsulfonsäuren, Diisopropylbenzolsulfonsäuren, bzw. Dialkylnaphthalinsulfonsäuren, Dodecylnaphthalinsulfonsäuren. 5. Fettsäurederivv. von Eiweiβabbauprodd. 6. Echte Sulfonsäuren der Fettsäuren, z. B. sulfierte Palmitinsäure. 7. Kondensationsprodd. von Fettglyceriden mit Naphthalinsulfonsäuren. 8. Cholsäure, Glykokolsäure u. Naphthensäure sowie Derivv. u. Salze dieser Säuren. 9. Licheninderivv. 10. Mineralölsulfonate, Abietinsulfonate. 11. Halbäther von Glykol u. Polyglykol mit Fettalkohol. 12. Amide, Anilide, Alkylanilide, Naphthalide von Oxyfettsäuren, wie Ricinolsäure. 13. Athanolamide, z. B. Fettsaureathanolamide u. Athanolamide, die mit Athylenoxyd glykoliert sind. 14. Ester des Glycerins u. Polyglycerins oder des Glykols u. Polyglykols. 15. Lecithine. Die Entschwefelung u. Nachbehandlung kann in zwei oder mehreren aufeinanderfolgenden, gegebenenfalls noch Bleich- u. Prāparationsmittel (Olivenöl, Paraffinöl, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> u. dgl.) enthaltenden Bädern durchgeführt werden. Besonders geeignet hat sich die Behandlung von Fasern aus aromat., hydroaromat., cycl. oder/u. heterocycl. Alkohole sowie oberflächenakt. Stoffe enthaltender Viscose erwiesen. — Unentschwefelte Viscosescide in Strangform wird mit einer 1—2% dig. Lsg. des Na-Salzes des halbseitigen Olcylphthalsäureesters ½—2 Stdn. bei 70—90% behandelt, nachdem das Bad vorher auf den ph-Wert 7 eingestellt wurde. (Oe. P. 144 016 vom 26/10. 1934, ausg. 27/12. 1935. D. Priorr. 9/11. 1933 u. 13/10. SALZMANN.

British Celanese Ltd., London, Donald Finlayson und Ernest Leslie Greenwood, Spondon. England, Behandeln von Textilmaterialien. Man beladet Cellulosederivv., wie Celluloseacetat enthaltende laufende Fāden wāhrend der mechan. Verarbeitung zur Verhütung der elektr. Aufladung mit 5—25% eines Alkylolamins oder derer Derivv., teilweise veresterten 2- oder mehrwert. Alkohols oder w-Aminoalkylamids einer Fettsäure in unter 85% sd., sehr flüchtigen Lösungsmm., z. B. mit Träthanolaminoleat in Petroläther oder mit Glykol- bzw. Glycerinmonooleat. (E. P. 416 028 vom 2/3. 1933, ausg. 4/10. 1934.)

Hanns Schmidt.

Camille Dreyfus, New York, N. Y., übert. von: George Schneider, Montclair, N. J., V. St. A., Verarbeitung von Cellulosederivaten. Man vermeidet das Auftreten von Fällungserscheinungen beim Vergießen der Lsgg. wasserfreier Cellulosederivv., wie Celluloseacetat, in flüchtigen wasserfreien Lösungsmm. zu Filmen, Folien u. dgl. durch Zusatz eines verhältnismäßig wenig flüchtigen, mit W. mischbaren Stoffes, wie Diacetin, zur Lsg. (Can. P. 346 264 vom 24/11. 1932, ausg. 20/11. 1934.)

Wolff & Co., Komm.-Ges. auf Aktien, Walsrode, Folien aus Formylcellulose. Als Ausgangslsg. dient das primare Formylierungsgemisch, enthaltend Formylcellulose, HCOOH (I) u. den Katalysator. Diese Mischung wird durch Gießen in Folienform gebracht u. nach völliger oder teilweiser Entfernung der Ameisensaure in einem Fällbad, z. B. W., gefallt. — Die Ausgangsmischung wird z. B. aus 50 kg Cellulose u. 700 kg einer 30% ZnCl<sub>2</sub>-Lsg. in konz. I bei Tempp. nicht über 35% bereitet. (E. P. 439 793 vom 14/6. 1935, ausg. 9/1. 1936. D. Prior. 16/6. 1934.)

Camille Dreyfus, New York, N. Y., übert. von: Henry Jacobsen, Englewood, N. J., Herstellung plastischer Massen durch Dispergieren u. Vermahlen thermoplast. organ. Stoffe, wie Celluloseacetat, in einer nichtlösenden Fl., z. B. durch Verreiben zwischen Mahlflächen. Anschließend wird ein Weichmacher zugesetzt, der in einer ebenfalls die plast. M. nichtlösenden Fl., die mit der erstgenannten mischbar ist, gel. ist. (Can. P. 349 034 vom 30/3. 1933, ausg. 19/3. 1935.)

BRAUNS.

Camille Dreyfus, New York, N. Y., übert. von: Henry Jacobsen, Englewood, N. J., V. St. A., *Plastische Masse*, hergestellt durch Dispergieren einer organ. thermoplast. M., wie Celluloseacetat, u. eines Weichmachers, sowie Leinöl oder Schellack in einer nichtlösenden Fl. (Can. P. 349 035 vom 30/3. 1933, ausg. 19/3. 1935.) Brauns.

Celanese Corp. of America, Del., übert. von: George Schneider, Montelair, N. J., V. St. A., Naphthensäureester werden in üblicher Weise, z. B. durch Rk. der Säure bzw. ihres Anhydrids oder Chlorids mit Alkoholen in Ggw. von Katalysatoren oder  $H_2SO_4$ , gewonnen. Das Säuremolekül kann durch Äthyl, Methyl, Propyl, Phenyl, Cl, Br, J usw. substituiert sein. Als Alkohole kommen in Betracht: Methyl., Äthyl., Propyl., Butyl., Benzylalkohol, Phenol, partielle Äther von Polyalkoholen wie Äthylenglykolmonomethyläther. Man verwendet sie zusammen mit Cellulosederivu., wie -nitrat, -formiat, -acetat, -propionat, -butyrat, Methyl., Äthyl., Benzylcellulose als Weichmachungsmittel, zur Filmbereitung, für Lacke, zum Spinnen von Fäden u. Garnen.

Zusatz anderer Weichmachungsmittel, wie Triacetin, Diäthyl-, Dibutyl-, Dibenzyltartrat, Diäthyl-, Monomethyläthylenglykolphthalsäureester, von Lösungsmm. wie Aceton, Methylacetat, Äthylenformal, Äthyllactat, Formalglycerin, Diacetonalkohol, ferner von Pigment-, Füll-, Farbstoffen ist möglich. (A. P. 2016 392 vom 23/1. 1933, ausg. 8/10. 1935.)

Henry Dreyfus, London, England, Weichmachungsmittel, insbesondere für Cellulosederivate, bestehend aus cycl. Äthern, die bei der Kondensation von Alkoholen mit wenigstens 4 OH-Gruppen u. solchen mit mindestens 2 OH-Gruppen erhalten werden. Beispiel: 100 (Teile) einer A.-Bzl.-Mischung mit 30—35 eines Kondensationsprod. aus Benzaldehyd u. Erythrit werden mit 100 acetonlöslichem Celluloseacetat durchgeknetet. Die gewonnene plast. M. dient zur Herst. von Blättern, Blöcken u. dgl. (A. P. 2 025 044 vom 20/10. 1932, ausg. 24/12. 1935. E. Prior. 5/11. 1931.) BRAUNS.

Alfred Nowak, Der Einfluß des Frostkerns auf Impragnierung der Buchenschwelle. Wien: Springer 1936. (22 S.) gr. 8°. = Mitteilungen d. Österr. Fachausschusses f. Holzfragen. H. 1. 1.45.

#### XIX. Brennstoffe. Erdöl. Mineralöle.

W. Shdanow, Versuch zur Anwendung des Raoultschen Gesetzes zur Berechnung der Gleichgewichtskurven des Naphthalins im System Koksgas-Absorptionsöl. Vf. gibt in einer Tabelle das Ergebnis der Berechnung der in Anthracenöl absorbierbaren Mengen Naphthalin bei folgenden Bedingungen: 0,025—2,0 g Naphthalin in 1 cbm Gas, Temp. 20, 30, 40, 50 u. 60°. Das Ergebnis wird in Gewichts- u. Mol-% Naphthalingeh. der Absorptionslsg. u. in mm Hg Endpartialdruck dargestellt. Die theoret. Grundlagen werden erläutert. (Chimstroi [russ.: Chimstroi] 7.414—16.1935. Gorlowka.) R. K. MÜ.

M. K. Djakova, A. W. Losowoi und S. I. Tschertkowa, Untersuchung der chemischen Zusammensetzung, der Eigenschaften und der Methoden zur Verarbeitung der primären Teere aus der Braunkohle von Tscheljabinsk. II. Chemische Zusammensetzung der Leichtfraktion des primären Teeres aus der Braunkohle von Tscheljabinsk, Reinigung und Stabilisierung der Kohlenwasserstoffe des "Benzins". [I. (?) vgl. C. 1935. II. 3465.] Die Neutralfraktion des "Benzins" aus dem Urteer der Braunkohle von Tscheljabinsk, die aus 40% Aromaten, 34,6% ungesätt., 27% Naphthen- u. 22,7% Paraffin-KW-stoffen besteht, läßt sich durch Hydrierung bei 400% in Ggw. von MoS3 oder CoS entschwefeln u. stabilisieren. Das stabilisierte Bzn. enthält 42—48% aromat., 5—17% ungesätt., 10—26% Naphthen- u. 26—30% Paraffin-KW-stoffe. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 8. 695—706. 1935. Swerdlowsk.)

Victor Charrin, Die bituminosen Schiefer der unteren Normandie von Diois und von Larzac. Kurze Schilderung der betreffenden Schiefervorkk. (vgl. auch C. 1935. II. 463). (Genie civil 108. (56.) 84—86. 25/1. 1936.)

JÜ. SCHMIDT.

B. H. Sage und W. N. Lacey, Phasengleichgewichte in Kohlenwasserstoffsystemen X. Thermodynamisches Verhalten von flüssigen Gemischen von n-Butan und Krystallöl (IX. vgl. C. 1936. I. 1758.) Es werden die thermodynam. Daten (D., Dampfdruck, spezif. Voll.,  $C_v$ , Entropie, Wärmeinhalt) für Lsgg. von n-Butan in Krystallöl (D.38° 0,8663, Viscosität38° 28,4 Centipoise) zwischen 21,5° u. 105° u. Drucken bis zu 200 at mitgeteilt. (Ind. Engng. Chem. 28. 106—11. Jan. 1936. Pasadena, Calif., California Inst. of Technology.)

W. A. Kirejew, S. I. Kaplan und M. A. Romantschuk, Bestimmung der Löslichkeit von Äthylen, Propylen und γ-Butylen in einigen Lösungsmitteln bei Temperaturen von —20 bis +40° und Drucken unter einer Atmosphäre. Tabellar, zusammengestellte Angaben über die Löslichkeit der genannten KW-stoffe in Xylol, Crackbenzin (61,8 bis 200°), Kerosin (140—210°), Dichloräthan, Benzolkopffraktion (50—90°) u. schwerem Solvent (150—250°) bei Drucken von 50—760 mm u. Tempp., bei den ersten 3 Lösungsmitteln —21, —10, 0, 20, 40°, bei den anderen 0°. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 5 (67). 444—49. 1935.)

Marjan Godlewics und Stanislaw Pilat, Losungen von Gasen als auswählende Losungsmittel für Erdolerzeugnisse. Inhaltlich ident. mit der C. 1935. I. 2289 referierten Arbeit. (Oil Gas J. 34. Nr. 32. 76. 78. 81. 82. 26/12. 1935.) WALTHER.

C. Candea, Kuhn und C. Manughevici, Die Katalyse von Leuchtpetroleum von Moreni. Es wird die Einw. von AlCl<sub>3</sub> auf die Leuchtolfraktion, 150-300° sd. (9%) Olefine, 1,5% Aromaten, Rest Naphthen u. Paraffine), bei Zimmertemp., bei Tempp. bis 3700 mit u. ohne erhöhten Druck untersucht. Die Einw. beginnt schon bei Zimmertemp., wobei, optimal bei 10°/<sub>0</sub> AlCl<sub>3</sub> u. 8 Stdn. Rk.-Dauer, die Olefine auf 2,5°/<sub>0</sub> zurückgehen u. die Aromaten auf 17,5°/<sub>0</sub> ansteigen. Oberhalb 100° werden langsam auch Naphthene u. Paraffine angegriffen u. ohne erhöhten Druck bei 370° optimal 24º/o unter 150º sd. Prodd. erhalten. Unter Druck steigen die Bzn.-Ausbeuten auf 40º/o. Drucke von 40-70 at scheinen ein Optimum darzustellen. Neben dem AlCl3 ist auch der Werkstoff der verwendeten Autoklaven von Einfluß. Cu scheint die Rkk. mit AlCla zu katalysieren. Während in der Kälte nur eine Polymerisation der Olefine stattfindet, werden in der Warme auch Paraffine u. Aromaten gespalten, wobei die Spaltprodd. weiter unter der Einw. des AlCl3 polymerisiert werden können. Die Aromaten unterliegen außerdem noch Kondensationsrkk. mit den Olefinen. Die Naphthene werden nur oberhalb 150° angegriffen, teils unter Bldg. von Aromaten, teils unter Umwandlung in Olefine. Zusammenfassend wird aus den Verss. der Schluß gezogen, daß die ruman. Erdöle infolge ihres hohen Geh. an Aromaten sich besonders für die Umwandlung mit Hilfe von AlCl<sub>3</sub> eignen. Da die Olefine durch Polymerisation umgewandelt werden, können sie im anfallenden Bzn. keine Harzbldg. mehr verursachen, so daß sehr stabile Bznn. erhalten werden. (Quatorz. Congr. Chim. ind. Paris 1934. Commun. 1. 16 Seiten. 1935.) JU. SCHMIDT.

Joachim Hausman, Die theoretischen Grundlagen des Paraffinschwitzprozesses. Im Gegensatz zu dem für rohes Paraffin üblichen Schwitzverf., bei dem erstarrtes Paraffin nach u. nach auf immer höhere Tempp. erwärmt wird, wird das fl. Paraffin stufenweise abgekühlt u. das jeweils auskrystallisierende Paraffin abfiltriert. Dadurch soll die Ausbeute an höherschmelzendem Paraffin erhöht werden. (Petroleum 31. Nr. 46. 1—6. Öle-Fette-Wachse 1. Nr. 4. 9—14. 1936. WALTHER.

Gévé, Herstellung und Verwendung von Paraffinwachsen. Gewinnung, Zus., Verfälschung u. techn. Verwendung werden beschrieben. (Ind. chimique 22. 661—62. 1935.)

NEU.

Émile André und Armand Bloch, Versuch der Anwendung des Verfahrens der fraktionierten Lösung eines Vaselinöls. Ein Vaselinöl wurde mit Aceton zunächst in 5 Fraktionen zerlegt u. diese wieder weiter, so daß 16 Fraktionen erhalten wurden. Aus diesen wurden 2,3 oder mehrere mit fast gleichen physikal. Eigg. wieder vereinigt u. weiter zerlegt, so daß weitere Fraktionen entstanden. Die spez. Geww. der Fraktionen u. ihre opt. Drehung steigen zunächst an u. fallen dann ab, während spez. Refraktion u. Mol.-Gew. ständig ansteigen. Die niedrigste Fraktion entsprach dem KW-stoff C<sub>19</sub>H<sub>38</sub>, die höchste dem KW-stoff C<sub>26</sub>H<sub>70</sub> oder C<sub>35</sub>H<sub>68</sub>, während die Fraktionen mit den höchsten spezif. Geww. dem KW-stoff C<sub>28</sub>H<sub>52</sub> entsprechen. (Bull. Soc. chim. France [5] 2. 802—09. 1935.)

R. Otten, Bauausführungen mit Verschnittbitumen. (Bitumen 6. 15—18. Jan. 1936. Hamburg.)

A. W. Rick, Füllstoffe fur Bitumenmassen. Die üblichen Zusatzstoffe für Bitumenmassen werden bzgl. ihrer Eignung einer krit. Betrachtung unterzogen. (Teer u. Bitumen 33. 390—92. 1/11. 1935.)

Heinrich Rosenberg, Mikroasbest [ein faseriger (wolliger) Kleinasbest] als Füllstoff. (Vgl. C. 1934. I. 486.) Die seit 1933 gewonnenen Erfahrungen werden mitgeteilt. (Montan. Rdsch. 27. Nr. 21. 1—11. 1/11. 1935. Wien.)

CONSOLATI.

A. R. Leye, Die Beurteilung der Verbrennung. (Vgl. C. 1936. I. 693.) Für die Beurteilung der Verbrennung muß man kennen: Zus. des Brennstoffes (Reinkohle), der Verbrennungsluft, der Rauchgase u. den Anteil der Kohle, der in die Rauchgase übergeht. Vf. leitet hieraus Luftuberschußzahl sowie eine Verbrennungsbilanz ab. Diese setzt sich aus den Faktoren (%) der theoret. erzielbaren Hochstwerte) für vollkommene Verbrennung(CO<sub>2</sub>), unvollkommene Verbrennung (CO), Kaltblasen (Rest-O<sub>2</sub>) u. Entgasung (KWstoffe im Rauchgas) zusammen. (Warme 59. 65—69. 1/2. 1936. Berlin.) Ju. Schmidt.

A. Graf, Erste Messungen mit einem neuen Gerät zur quantitativen Bestimmung brennbarer Gase in der Luft der obersten Erdschichten. (Österr. Chemiker-Ztg. [N. F.] 38. 198. 15/12. 1935. Berlin. — C. 1936. I. 1153.)

JU. SCHMIDT.

F. H. Garner und W. E. J. Brown, Genauigkeit des Engler-Viscosimeters. (Oel Kohle Erdoel Teer 12. 77—79. J. Inst. Petrol. Technologists 22. 27—31. Jan. 1936. — C. 1936. I. 483.)

JÜ. SCHMIDT.

Ernst Galle, Rudolf Klatt und Walter Friedl, Zur Charakterisierung von Kohlenwasserstoffen. (Montan. Rdsch. 37. Nr. 18. 1—14. 16/9. 1935. Brünn, Deutsche Techn. Hochsch. — C. 1936. I. 693.)

Busch.

M. Wilson und Karl Neubronner, Verfahren zur Prüfung von Asphaltgesteinen. Über analyt. Methoden zur Feststellung eventueller Zusätze oder Fälschungen von Naturasphalten. (Asphalt u. Teer. Straßenbautechn. 36. 53—54. 22/1. 1936.) Cons.

Naturasphalten. (Asphalt u. Teer. Straßenbautechn. 36. 53—54. 22/1. 1936.) Cons. A. Maillard und A. Acker, Notiz über die Füllung von asphaltischen Niederschlägen mit Normalbenzin. Inhaltlich ident. mit der C. 1936. I. 696 referierten Arbeit. (Quatorz. Congr. Chim. ind. Paris 1934. Commun. 2. 7 Seiten. 1935.) WALTHER.

G. H. Klinkmann, Die Mineralbeständigkeit bituminöser Emulsionen als Richtlinie ihrer Verwendung. Vf. beschreibt ein Emulsionsstabilometer, welches gestattet, das Verh. einer Emulsion zu einem beliebigen Gestein zu prüfen. Das Wesen des Stabilometers besteht darin, daß die Emulsion von unten durch eine in einer Glasröhre befindlichen Säule des feingesiebten Gesteins dringt u. je nach ihrer Beständigkeit in verschiedener Höhe bricht, wodurch dem Nachdringen von frischer Emulsion Stillstand geboten wird. Aus der Anzahl cem verbrauchter Emulsion errechnet sich die sog. Beständigkeitszahl. Vf. teilt Vers.-Ergebnisse mit u. gibt eine Theorie der Brechung. (Bitumen 5. 206—12. Dez. 1935. Mailand.)

François Sales Woidich, Frankreich, Stabilisierung bituminöser Kohlen. Um die Oxydation der Kohle bei der Zerkleinerung, Klassierung u. dgl. zu verhindern, behandelt man sie in einem Strom inerter, auf etwa 100° erhitzter Gase, z. B. Rauchgas, oder besprüht sie mit Teer- oder Mineralölen. (F. P. 786 845 vom 31/5. 1934, ausg. 10/9. 1935.)

Joseph C. Nelms, East Cleveland, Ohio, V. St. A., Erhöhung des Ascheschmelzpunktes und Verbesserung der Brenneigenschaften von Kohlen. Ein Flüssigkeitsgemisch,
das 3—6% des Gewichtes der Kohlenasche an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> in geringerem Verhältnis zur Kohle enthält, wird durch Aufspritzen od. dgl. auf die Oberfläche der
Kohlen gebracht, so daß außerdem nach dem Trocknen ein wasserabweisender Überzug
vorhanden ist. (A. P. 2016 821 vom 22/10. 1932, ausg. 8/10. 1935.)

HAUSWALD.
Alfred Oberle, Washington, D. C., V. St. A., Verkokung von Kohle. Feingemahlene

Alfred Oberle, Washington, D. C., V. St. A., Verkokung von Kohle. Feingemahlene Kohle wird mit überhitztem Hg-Dampf durch eine Verkokungsschlange geblasen u. darauf in einen Fraktionierturm geleitet, aus welchem die Teerdampfe entweichen u. in dem sich unten fl. Hg u. auf diesem der Koks absetzt. Dieser wird mittels einer Schnecke kontinuierlich entfernt. In gleicher Weise kann auch eine Vergasung der Kohle erfolgen, indem mit dem Hg-Dampf überhitzter W.-Dampf eingeblasen wird. (A. P. 2015 085 vom 14/5. 1930, ausg. 24/9. 1935.)

Edgar William Brocklebank, Cannock, William Bertram Mitford, Chessington, und Cecil Howard Lander, London, Verkokung von Kohle. Zur Herst. eines festen, rauchlosen, nicht backenden Brennstoffs wird ein Gemisch von backender u. nicht backender Kohle mit >10°/<sub>0</sub> Asche fein gemahlen u. mit einem Luftstrom in auf 65° erwärmte Teerölrückstände eingeblasen, bis der Kohlegeh. der Mischung etwa 50°/<sub>0</sub> beträgt. Diese wird anschließend in einem geneigten Drehofen verkokt. (E. P. 435 187 vom 9/3. 1934, ausg. 17/10. 1935. Zus. zu E. P. 411 556; C. 1935. I. 3370.) DERSIN. Dr. C. Otto & Comp., G. m. b. H., Bochum, Verkokung von Kohle. Bei der Verkokung von Kohle in diskontinuierlich beschickten Horizontalkammern sollen Gas-

Dr. C. Otto & Comp., G. m. b. H., Bochum, Verkokung von Kohle. Bei der Verkokung von Kohle in diskontinuierlich beschickten Horizontalkammern sollen Gasabsaugrohre durch Öffnungen in der Decke in die Kohle eingetrieben werden u. so lange in der Charge verbleiben, bis der Kokssaum von der Oberfläche der Kohlenmasse her solche Tiefe erreicht hat, daß während der übrigen Garungszeit ein Einstürzen der Löcher nach Entfernung der Rohre nicht mehr erfolgen kann. (E. P. 435 512 vom 21/12. 1934, ausg. 17/10. 1935. D. Priorr. 22/12. 1933 u. 22/5. 1934.)

Dersin.

H. A. Brassert & Co. Ltd. und Herman Alexander Brassert, London, Ver-

H. A. Brassert & Co. Ltd. und Herman Alexander Brassert, London, Verkokung von Kohle. Man erhitzt eine Schicht Kohle in einer horizontalen Koksofen-kammer aus feuerfesten Steinen, wie Siliciumcarbid, geschm. Tonerde u. dgl., hauptsächlich von unten auf die Verkokungstemp. u. spritzt während der Verkokung fl. KW-stoffe auf die Beschickung. Die Ole werden gespalten, u. man erhält einen guten metallurg. Koks. (E. P. 434 737 vom 8/3. u. 15/3. 1934, ausg. 3/10. 1935.) DERSIN.

Arthur Erich Vogt, Frankreich, Herstellung von Halbkoksbriketts. Man preßt feine Steinkohle in eiserne Formen u. erhitzt diese auf Schweltemp. Man erhält einen rauchlos verbrennenden, harten Halbkoks, der reich an flüchtigen Bestandteilen ist. (F. P. 792 303 vom 10/7. 1935, ausg. 28/12. 1935. D. Prior. 10/7. 1934.) DERSIN.

William W. Odell, Chicago, Ill., V. St. A., Herstellung von Brenngus. Carburiertes Schwachgas (z. B. Abgase von Verbrennungskraftmaschinen) wird mit wenig Dampf über h. Kontaktmasse geleitet, wobei die KW-stoffe in ein Reichgas übergeführt werden, das freien H<sub>2</sub> enthält, der die Stickoxyde des Schwachgases zu N<sub>2</sub> reduziert. (A. P. 2025071 vom 2/10.1930, ausg. 24/12.1935.)

Metallgesellschaft Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Erzeugung von Starkgas aus bituminöser oder entgaster Kohle nach Patent 592223, dad. gek., daß Brennstoffstaub oder feinkörnige Brennstoffe unter hohem Druck in der Schwebe vergast werden. Die Zufuhr des Vergasungsmittels, z. B. O2 in Mischung mit W.-Dampf u. CO2, wird zweckmaßig period. unterbrochen, um die Vergasungsrückstände aus der Vergasungszungsbuführen. (D. R. P. 616 980 Kl. 24e vom 28/3. 1930, ausg. 9/8. 1935. Zus. zu D. R. P. 592 223; C. 1934. I. 2531.)

Metallgesellschaft Akt.-Ges. (Erfinder: Friedrich Danulat), Frankfurt a. M., Erzeugung eines entgifteten Starkgases durch Vergasung von bituminösen Brennstoffen oder Entgasungsrückständen unter erhöhtem Druck nach Patent 592223, dad. gek., daß die Druckvergasung mittels Luft u. zur Bldg. wesentlicher Mengen Methan u. anderer KW-stoffverbb. ausreichenden W.-Dampfmengen erfolgt u. daß CO u. N.2 in einer nachgeschalteten Gaszerlegungsanlage aus dem erzeugten Gas entfernt werden. Das abgetrennte CO kann katalyt. in Methan u./oder H.2 umgesetzt u. dem Starkgas vor oder nach der Zerlegungsanlage wieder zugemischt werden. (D. R. P. 624 169 Kl. 24e vom 9/1. 1934, ausg. 15/1. 1936. Zus. zu D. R. P. 592 223; C. 1934. I. 2531.)

Chemical Engineering und Wilton's Patent Furnace Comp. Ltd, Thomas Owston Wilton und Norman Wilton, London, Reinigung von Kohlendestillationsgasen. Dem Rohgas wird über die fünf- bis siebenfache Menge des im Gas normalerweise enthaltenen NH<sub>3</sub> an gasförmigem NH<sub>3</sub> zugesetzt u. dem Scrubber zugeleitet, in dem infolge des hohen NH<sub>3</sub>-Geh. H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub> u. andere Verunreinigungen absorbiert werden. Aus der Waschfl. wird der größte Teil des H<sub>2</sub>S u. CO<sub>2</sub> durch Erhitzen ausgeschieden u. hierauf NH<sub>3</sub> im Kreislauf als trockenes NH<sub>3</sub> dem noch ungereinigten Kohlengas wieder zugefügt. Dieses erfolgt automat. in Abhängigkeit von der Menge des zu reinigenden Dest.-Gases. H<sub>2</sub>S kann nach Abtrennung aus der NH<sub>3</sub>-haltigen Fl. in einem Claus-Ofen auf Schwefel verarbeitet werden. (E. P. 439 974 vom 19/6. 1934, ausg. 16/1. 1936.)

Lodge-Cottrell. Ltd., Birmingham, und Jens Orten Boving, St. Loenards (Hertfordshire), Behandlung von Feuergasen industrieller Anlagen. Bas. Oxyde oder Carbonate, wie gebrannter oder gelöschter Kalk oder CaCO<sub>3</sub>, werden entweder oberhalb des Feuers als feinverteilter Staub in die Feuerungsanlage eingeführt oder in einen Teil der Gasabführung. Die Temp. zwischen 500—900° begünstigt die Rk. zwischen dem zu entfernenden SO<sub>2</sub> u. den festen Rk.-Stoffen. Nach dieser Behandlung werden Staub u. die festen Rk.-Stoffe aus dem Gasstrom auf mechan. oder elektr. Wege abgeschieden. (E. P. 435 560 vom 23/3. 1934, ausg. 24/10. 1935.) HAUSWALD.

Vereinigte Stahlwerke Akt.-Ges., Dusseldorf (Erfinder: Julius Wieland, Dortmund), Gewinnung von Benzolkohlenwasserstoffen aus Kohlendestillationsgasen mittels Waschol, dad. gek., daß ein Teil des Wascholes fortlaufend durch Hydrierung regeneriert, hierauf von Leichtölen befreit u. in den Kreislauf zurückgeführt wird, wobei die Anreicherung von pechartigen Prodd. sowohl durch die Zürückführung des regenerierten, als auch durch Hinzufügen von frischem Waschol als Ersatz des ausgeschiedenen Waschöles unterhalb der für die Hydrierung schädlichen Grenzen gehalten wird. — Als Katalysatoren gelangen die Ca-Salze der H<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> u. H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> bzw. deren S-Verbb. entweder für sich oder in Mischung miteinander zur Anwendung. Zur Hydrierung wird ein Teil des bereits gereinigten Koksgases benutzt, das nach Durch gang durch die Hydrieranlage vor der S-Reinigung dem ursprünglichen Gasstrom wieder zugesetzt wird. (D. R. P. 624 321 Kl. 26d vom 19/1. 1933, ausg. 20/1. 1936.)

Hanlon-Buchanan, Inc., übert. von: Charles L. Thompson, Thomas S. Bacon und Joseph E. Bludworth, Eastland, Tex., V. St. A., Oxydieren von Kohlenwasserstoffen in der Gasphase mit geringen Volummengen an  $O_2$   $(0,5-3^{\circ}/_{\circ})$  u. größeren Volummengen eines Verdünnungsgases bei höheren Tempp. (700° F) u. vorteilhaft unter Druck (200 Pfund). Als Verdünnungsgase finden vorzugsweise die unkondensierbaren Rk.-Prodd. Verwendung.  $CO_2$  u.  $H_2$  stören nicht. Man erhält bei der Oxydation von

Naturgas z. B.  $CH_4O$ ,  $C_2H_0O$ ,  $CH_2O$ , Aceton. Der KW-stoff-Geh. soll etwa  $10-40^{\circ}/_{\circ}$  betragen. (A. P. 2 004 714 vom 23/7. 1931, ausg. 11/6. 1935.) KÖNIG.

Carbide & Carbon Chemicals Corp., New York, übert. von Granville A. Perkins, South Charleston, W. Va., V. St. A., Abtrennen von Diolefinen aus Kohlenwasserstoffgemischen. Hierzu vgl. Can. P. 329 043; C. 1935. I. 1806. — Zu ergänzen ist: Aus einer zwischen — 5,6 u. — 4,6° sd., verflüssigten KW-stoff-Fraktion (Crackdestillat) von Petroleum) erhält man eine Menge an Butadien-SO<sub>2</sub>-Additionsprodd., die der anfänglich vorhandenen Menge Butadien entspricht. (A. P. 1993 681 vom 24/4. 1931, ausg. 5/3. 1935.)

DONLE.

Union Oil Co., Los Angeles, übert. von: Kenneth Kingman, Palos Verdes Estates, Cal., V. St. A., Entwässerung von normal gasformigen KW-stoffen. Man mischt verflüssigte, normal gasformige, vornehmlich aus Paraffin-KW-stoffen (Propan) bestehende Gemische, die zur Abtrennung von Wachs aus Ölen Verwendung finden sollen, mit einem Trockenmittel u. trennt hierauf die fl. Prodd. von dem das W. enthaltenden Trockenmittel (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaOH + CaO, CaCl<sub>2</sub> u. a.). Dieser Entwässerung kann eine Dest. vorausgehen, die bei Tempp. u. Drucken durchgeführt wird, bei denen der Dampfdruck des W. so gering ist, daß nur Mengen bis zu 1º/o mit den KW-stoffen übergehen. An Stelle des verflüssigten kann auch der gasformige KW-stoff in einem mit dem Trockenmittel beschickten Turm entwässert werden. Auch kann die Entwässerung durch Filtration unter Verwendung eines aus kieselsaurchaltigem Material bestehenden Capillarfilters bewirkt werden. Hierdurch vereinigen sich die fein verteilten Teilchen des W. zu größeren Tropfen, die leicht zu entfernen sind. (A. P. 1988 740 vom 21/8. 1933, ausg. 22/1. 1935.)

John D. Brady, Mc Pherson, Kan., V. St. A., Entwässern von Rohölemulsionen. In den oberen, von zwei miteinander verbundenen Behältern wird Rohöl unter Druck eingeleitet. Im unteren wird es erwärmt u. aus diesem werden Öl u. W. abgeleitet, während abgeschiedenes Gas aus dem oberen Behälter entweicht. Dabei werden Ölabfluß u. der Zufluß der Rohölemulsion derart miteinander gekoppelt, daß stets etwa die gleiche Ölmenge in den Behältern verbleibt. (A. P. 2009 646 vom 19/4. 1932, ausg. 30/7. 1935.)

William Robert Mobley, Miami, Fla., V. St. A., Ölreiniger. Um Erdöl von Sand, Salzwasser u. anderen Verunreinigungen zu befreien, wird es in einer ganz mit Fl. gefüllten Gegenstromkolonne mit W. gewaschen, wobei eine Trennung durch die verschiedenen D.D. von Öl u. W. erzielt wird. Die Kolonne ist in der Art einer Kapselkolonne mit einer Anzahl Böden ausgerüstet, durch die eine gute Durchmischung von Öl u. W. gesichert ist. (A. P. 2009 510 vom 29/12. 1930, ausg. 30/7. 1935.) JÜ. SCHM.

Artilleriedepartement der königlichen Armeeverwaltung, Stockholm, Schweden, Spalten von Kohlenwasserstoffen oder anderen organischen Verbindungen. Die KWstoffe o. dgl. werden als Gas oder als Fl. bei erhöhter Temp. u. gegebenenfalls bei erhöhtem Druck mit einem Katalysator in Berührung gebracht, der aus einer porigen M. mit großer Kontaktfläche besteht u. der ein Gemisch geeigneter Mengen von positiven u. schwer oder nicht reduzierbaren negativen Oxyden mit hohem F. enthält. — Als positive Oxyde kommen ein oder mehrere Oxyde von Al, Fe, Cr, Ti oder Zr in Frage. Negative Oxyde sind die des Si, Mo oder W, die einzeln, zu zweien oder alle drei gleichzeitig benutzt werden. Soll z. B. Cymol in Toluol u. Propylen übergeführt werden, so wird das Cymol in Gasforn bei erhöhter Temp. über einen Katalysator geleitet, der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (10—50 Gewichts-%) u. SiO<sub>2</sub> (90—50 Gewichts-%) enthält. (Schwed. P. 84 830 vom 23/3. 1932, ausg. 12/11. 1935.)

DREWS.

Henry C. Pennrich, New York, N. Y., Spaltverfahren. Das vorgewärmte Rohöl

Henry C. Pennrich, New York, N. Y., Spaltverfahren. Das vorgewarmte Rohol wird mit mehreren h., von Spaltschlangen kommenden Spaltprodd. gemischt u. in einen Verdampfer geleitet, in dem eine Trennung in Öldampfe u. in Rückstandsöl erfolgt. Das letztere wird unter Druckverminderung u. unter Einleiten von W.-Dampf in einer Kolonne dest. u. das Destillat erneut einer Spaltschlange u. aus dieser dem oben genannten Verdampfer zugeführt. Die Öldampfe gelangen in eine Kolonne, wo sie in Leichtöl, Kerosin u. Gasöl zerlegt werden. Die beiden letztgenannten Fraktionen werden je einer Spaltschlange zugeführt u. hier mit den in einer Heizschlange überhitzten Abgasen des Verf. gemischt u. zusammen mit dem Rohöl in den oben genannten Verdampfer eingeführt. (A. P. 2016 651 vom 17/9. 1932, ausg. 8/10. 1935.) DERSIN.

Cross Development Corp., übert. von: Guy N. Harcourt, Kansas City, Mo., V. St. A., Spaltverfahren. Bei der aus Spaltschlange, Rk.-Kammer, Verdampfer, Dephlegmator u. Raffinierkolonne bestehenden Anlage soll nur ein Teil der aus dem

Dephlegmator austretenden Dämpfe in die Kolonne geführt werden, während der Rest der Dämpfe unmittelbar kondensiert u. als fl. Kondensat von oben in die Kolonne durch eine Brause wieder eingeführt wird. Dadurch soll die Trennung der Bzn.-Dämpfe von höhersd. Anteilen verbessert werden. (A. P. 2017 860 vom 7/5. 1925, ausg. 22/10. 1935.)

Universal Oil Products Co., übert. von: Edwin F. Nelson, Chicago, Ill., V. St. A., Spaltverfahren. Das Öl wird unter Druck durch eine erhitzte Spaltschlange u. in eine von außen nicht beheizte, zylindr. Rk.-Kammer geleitet, in der es in ein zentral angeordnetes, oben u. unten offenes Rohr tritt, u. aus der unten das Öl ohne Bldg. eines Fl.-Spiegels abgezogen wird, während die Dämpfe oben zu einer Fraktionierkolomne entweichen. Durch das Einsatzrohr sollen die Öldämpfe gezwungen werden, einen langen Weg durch die Kammer zurückzulegen. Dadurch sollen sie weitergehend gespalten werden als die fl. Anteile. (A. P. 2016 386 vom 24/4. 1933, ausg. 8/10. 1935.) Dersin.

Texas Co., New York, N. Y., übert. von: Richard F Trow, Port Arthur, Tex., V. St. A., Spaltverfahren. Vorgewarmtes, hochsd. Rohöl wird unter milden Druck- u. Temp.-Bedingungen durch eine Spaltschlange geführt u. in einen Dephlegmator geleitet, wo es mit den h. Öldampfen, die von einer Spaltkammer kommen, gemischt u. dest. wird. Die aus dem Dephlegmator austretenden Öldampfe gelangen in eine Fraktionierkolonne, aus der die Leichtöldämpfe der Kondensation zugeführt werden, während ein hier gewonnenes höhersd. Öl von Gasölcharakter einer zweiten Spaltschlange unter höherem Druck u. bei höherer Temp. zugeführt wird. Aus dieser geht das Öl in eine Reihe von Spaltkammern, deren letzte an den oben erwähnten Dephlegmator angeschlossen ist. Das Rückstandsöl der ersten Spaltkammer wird in einer weiteren Heizschlange auf Spalttemp. erhitzt u. dann unter Druckverminderung in eine Fraktionierkolonne eingeführt, die zur Dest. des Rückstandsöles dient. Aus einer weiteren Spaltkammer wird ein noch weiter umgewandeltes Rückstandsöl abgezogen u. ebenfalls in die unter niedrigem Druck stehende zuletzt genannte Kolonne eingeführt, aus der verschiedene Destillate u. ein Rückstandsöl abgeführt werden. (A. P. 2018 475 vom 4/5. 1933, ausg. 22/10. 1935.

Gasoline Products Co., Inc., Newark, N. J., übert. von: Pike H. Sullivan, New Rochelle, N. Y., V. St. A., Spaltverfahren. Schweröl wird unter milden Temp. Bedingungen von z. B. 800—900° F, aber unter hohem Druck von über 35 at in fl. Phase gespalten u. fraktioniert. Ein hier gewonnenes Mittelöl wird in der Dampfphase oberhalb 900° F gespalten u. in Gas, Bzn. u. höhersd. Anteile zerlegt. Das Gas wird in eine aus  $H_2$  u.  $CH_4$  bestehende Armgas u. in eine Olefine enthaltende Reichgasfraktion getrennt. Das Reichgas wird dem Schweröl bei der Spaltung zugemischt u. zu fl. KWstoffen polymerisiert. (A. P. 2017 874 vom 26/10. 1934, ausg. 22/10. 1935.) Dersin.

Standard Oil Development Co., übert. von: Harold Sydnor, Elizabeth, N. J., V. St. A., Spaltverfahren. Rohöl wird durch Dest. in Leicht- bzw. Schwerbenzin u. Rückstandsöl zerlegt. Das Schwerbenzin wird in einer Spaltschlange auf Spalttemp. erhitzt u. in eine Rk.-Kammer eingeführt, während ein in dem gleichen Verf. gewonnenes Gasöl eine 2. auf etwas niedrigere Temp. als die 1. Schlange erhitzte Spaltschlange durchlauft u. ebenfalls in die Rk.-Kammer eingeleitet wird. Das h. Öldampfgemisch tritt in einen Verdampfer u. wird kurz vor diesem mit dem h. Rückstandsöl der fraktionierten Dest. vermischt. Die Spaltprodd. werden fraktioniert u. die Leichtöldämpfe zur Kondensation gebracht, während die Gasölfraktion der 2. Schlange zugeführt wird. (A. P. 2015 733 vom 20/3. 1931, ausg. 1/10. 1935.)

(A. P. 2015 733 vom 20/3. 1931, ausg. 1/10. 1935.)

Edward Sucharda und "Polmin" Państwowa Fabryka Olejów Mineralnych, Polen, Raffination von Produkten aus Rohpetroleum, Wachsen, Fetten und Ölen, dad. gek., daß man dieselben bei Temp. von 100—200° allmählich mit FeSO<sub>4</sub> oder einzeln mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. Eisenoxyd behandelt u. als Verdünnungsmittel Sand, Gips, Kieselerde usw. hinzugibt. (Poln. P. 20 674 vom 9/2. 1933, ausg. 7/12. 1934.)

KAUTZ.

Sinclair Refining Co., New York, N.Y., übert. von: Clarence R. Mc Kay und John H. Smith, Sand Springs, Okla., V. St. A., Raffination von Mineralölen. Nach der Behandlung mit Säure werden die Öle mit zur vollständigen Neutralisation nicht ausreichenden, geringen Mengen Metallhydroxyden, wie Ca(OH)<sub>2</sub>, zwecks Ausflockung von kolloidal suspendiertem Säureschlamm versetzt. Der Säureschlamm wird abgetrennt u. das klare Öl mit Adsorptionsmitteln neutralisert, wobei das Öl etwas, z. B. bei Maschinenölen auf etwa 70°, erwärmt wird. (A. P. 2022 358 vom 26/3. 1930, ausg. 26/11. 1935.)

XVIII. 1. 197

Soc. d'Études & Realisation "Ereal", Belgien, Raffination von Kohlenwasser-stoffölen. Diese, insbesondere Leichtöle, werden mit aromat. Sulfosauren, wie Bzl.-, Toluol-, α- u. β-Naphthylsulfonsauren oder Naphthylpolysulfonsauren zwecks Entfernung von zur Harzbldg. neigenden Di- u. Polyolefinen behandelt. Zur Behandlung werden die Dämpfe der KW-stofföle (wasserfrei) durch alkoh. Lsgg. der Sulfonsauren geleitet. Es tritt auch eine Entschwefelung der Öle ein. Es können auch aliphat. Sulfonsauren, wie Methylschwefelsaure, verwendet werden. (F. PP. 787 470 u. 787 471 vom 16/3. 1935, ausg. 23/9. 1935.)

16/3. 1935, ausg. 23/9. 1935.)

Frederick W. Stone und James N. Garrison, Cleveland, O., V. St. A., Regenericen von Natriumplumbitlösungen. Lsgg. von Na<sub>2</sub>PbO<sub>2</sub>, die zum Reinigen von Petroleumprodd. dienten, sind durch Öl, S, S-Verbb. usw. verunreinigt. Diese verunreinigten Lsgg. werden erhitzt, um das Öl an der Oberfläche abzuscheiden u. dann unter Rühren mit Luft vermischt, wobei zweckmäßig der Lsg. frisches NaOH zugesetzt wird. (A. P. 2 022 550 vom 11/11. 1933, ausg. 26/11. 1935.)

HORN.

gesetzt wird. (A. P. 2022 550 vom 11/11. 1933, ausg. 26/11. 1935.) HORN.

Texas Comp., New York, N. Y., übert. von: Edwin R. Cox, Los Angeles, Calif.,

Gewinnung von Benzin aus Erdgas. Erdgas wird in einer Kolonne durch Waschöl
von höheren KW.-Stoffen befreit u. diese werden aus dem Waschöl stufenweise
ausgetrieben. Die hierbei anfallenden leichtesten Fraktionen werden in die Waschkolonne unterhalb der Zugabestelle für das rohe Erdgas wieder eingeführt. Man erhalt
so direkt ein Bzn. ohne leichte Anteile mit zu hohem Dampfdruck, ohne einer besonderen
Stabilisieranlage zu bedürfen. (A. P. 2002 340 vom 30/9. 1930, ausg. 21/5.

1935.)

JÜ. SCHMIDT.

Universal Oil Products Co., übert. von: Jacque C. Morrell, Chicago, Ill., V. St. A., Behandlung von Kohlenwasserstoffölen. Gasförmige Spaltprodd., insbesondere Benzindampfe, werden unter Zusatz von NH<sub>3</sub> durch geschmolzene Alkalimetalle geleitet. Hierdurch werden die Benzindampfe entschwefelt u. die ungesätt. Verbb. teilweise abgesättigt, so daß nicht zu Harzbldg. neigende Benzine erhalten werden. (A. P. 2002747 vom 30/1. 1931, ausg. 28/5. 1935.)

Buffalo Electro-Chemical Comp., Buffalo, N. Y., übert. von: Max E. Bretschger, Buffalo, und Ernest A. Bosing, Long Beach, V. St. A., Behandlung von Kohlenwasserstoffen. Aromaten enthaltende KW-stoffgemische werden zur Verhinderung der Harzbldg. u. Verfärbung mit  $H_2O_2$  u.  $H_2SO_4$  behandelt, wobei die Konz. der  $H_2SO_4$  so bemessen wird, daß eine Rk. mit den Aromaten nicht eintritt, sondern nur die zur Harzbldg. neigenden Stoffe, wie Diolefine u. S-Verbb., entfernt werden; z. B. wird mit einer Säure von 60° Bé gearbeitet. (A. P. 2004 849 vom 21/3. 1932, ausg. 11/6. 1935.)

Texas Comp., New York. übert. von: Charles C. Towne, Poughkeepsie, N. Y.. V. St. A., Druckwarmebehandlung von Kohlenwasserstoffölen. Bzn. oder Gasöle werden durch Behandlung über geschmolzenem Selen bei 400—600° u. Drucken über 20 at, so daß mindestens ein Teil der Prodd. fl. über dem Kontakt verbleibt, in klopffestes Bzn. umgewandelt. Der Kontakt kann in mehreren Rk.-Kammern angeordnet sein; die in der ersten Rk.-Kammer entwickelten Dämpfe werden dann über die folgenden Kontakte geleitet. (A. P. 1997 159 vom 6/2. 1932, ausg. 9/4. 1935.)

JÜ. SCHMIDT.

John Edward Hackford, London, England, Herstellung von Motortreibmitteln aus

John Edward Hackford, London, England, Herstellung von Motortreibmitteln aus Teerölen oder Teeröldestillaten. Diese werden durch Waschen mit Saure u. Alkali von Teersauren u. -basen befreit u. darauf in der Dampfphase bei 540—650° gespalten. Aus den Rk.-Prodd. werden Leichtöle u. Naphthalin entfernt, worauf die Rückstände in die Spaltanlage zurückgeleitet werden. (E. P. 439 036 vom 29/3. 1934, ausg. 27/12. 1935.)

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Wilhelm Wenzel, Mannheim), Geruchlosmachung von Auspuffgasen des Dieselmotors, gck. durch die Kontaktbehandlung der noch h. Gase mit einem Katalysator, bestehend aus CuO·MnO2 oder aus einem Manganit eines Schwermetalles. (A. P. 2025 140 vom 25/10. 1930, ausg. 24/12. 1935. D. Prior. 31/10. 1929.)

HAUSWALD.

Walter Villa Gilbert, London, Schmiermittel. Zur Verhinderung der Korrosion, besonders bei Verbrennungsmaschinen, setzt man dem Schmieröl neutrale oder bas. Chromate zu, die entweder in dem Öl, z. B. Ricinusöl, verteilt, oder in einer Emulsion gel. werden. (Aust. P. 20 574/1934 vom 14/12. 1934, ausg. 3/10. 1935.) Dersin.

Galicyjskie Towarzystwo Naftowe "Galicja" Akt. Ges., Hugo Burstin und Józef Winkler, Polen, Gewinnung von hochmolekularen kolloidalen Kohlenwasserstoffen. Als Ausgangsmaterial werden Rückstände der Naphthadest., bituminöse Prodd. usw.

verwandt. Als Lösungsm. oder selektives Adsorptionsmittel, welches die hochmolekularen kolloidalen KW-stoffe extrahieren soll, gibt man Bzn., Bzl., Alkohole, Äther, Ketone, Ester oder Gemische derselben hinzu. Die erhaltenen KW-stoffe dienen als Mittel zum Herabsetzen des Erstarrungspunktes von Schmierölen. (Poln. P. 20 630 vom 25/10. 1932, ausg. 1/12. 1934.)

Carbide and Carbon Chemicals Corp., New York, N. Y., übert. von: Henry L. Cox, South Charleston, W. Va., V. St. A., Herstellung von β-Chlorāthyl-β-chlorāthoxyāthylāther (I) der Formel ClCH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—0—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—0—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>Cl. Man laßt auf Athylenchlorhydrin oder Athylenoxyā Cl u. C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, vorteilhaft in Ggw. von W., bei Tempp. zwischen 20—100° einwirken u. erhālt I als hochsd., wasserunl. Fl., Kp-10 118°, Kp.<sub>750</sub> 230°, D.<sub>20</sub> 1,197. Verwendung zur Herst. von Schmiermitteln, als Lōsungs-u. Extraktionsmittel, besonders für Öle u. KW-stoffe. (A. P. 2 017 811 vom 17/4. 1934, ausg. 15/10. 1935. F. P. 788 281 vom 3/4. 1935, ausg. 7/10. 1935. A. Prior. 17/4. 1934.)

Standard Oil Development Co., V. St. A., Entparaffinieren von Kohlenwasserstoffölen. Diese werden mit Lösungsmm. verd., die schwerer sind als das abzuscheidende Paraffin, wie Tetrachlorkohlenstoff, Dichlorathan, Dichlorfluormethan, Tribrommethan, Dichlorathylen, Trichlorpropylen, Chlorbenzol, Toluol, abgekühlt u. mit 0,01-5,00/0 eines Stoffes oder von Stoffgemischen versetzt, die die Abscheidung des Paraffins begünstigen. Hierzu sind geeignet: 1. asphaltartige Stoffe, wie sie durch Oxydation von Erdől bei hohen Tempp. oder durch Fallen aus Erdől mit gasförmigen KW-stoffen, Alkoholen, Ketonen o. dgl., oder als Dest.- oder Spaltrückstande von KW-stoffen erhalten werden. 2. Kondensationsprodd. aus Paraffin, wie sie nach Chlorierung über kondensierend wirkenden Katalysatoren eventuell unter Zusatz von Aromaten erhalten werden. Es kann auch vor der Kondensation eine teilweise Dechlorierung zu Olefinen vorgenommen werden, oder es wird das Paraffin direkt unter dem Einfluß elektr. Entladungen kondensiert. 3. Kondensationsprodd. von Spaltprodd. 4. Dest.-Rückstände O-haltiger organ. Verbb. mit mindestens 10, besser 15 C-Âtomen, wie von Alkoholen, Ketonen, Aldehyden, Estern, Fettsäuren, Glyceriden, z. B. Stearin, Baumwollsaatōl. 5. Salze mehrwertiger Metalle (Al, Pb, Ni, Mg) von Fettsauren, wie Stearate, insbesondere Salze von durch Oxydation von KW-stoffen erhaltenen Fettsauren. 5. Stoffe wie Degras, Lanolin, Ester von Alkylolaminen, wie Triäthanolamin. (F. P. 784 570 vom 22/1. 1935, ausg. 22/7. 1935. A. Prior. 15/6. 1934.) JÜ. SCHMIDT.

Standard Oil Development Co., V. St. A., Entparaffinieren von Kohlenwasserstoffölen. Hierzu sollen als Lösungsm. für die Ole Dihalogenverbb. ungesätt. KW-stoffe mit 2—4 C-Atomen verwendet werden, wie Dichloräthylen, Dichlorpropylen, Dichlorbutylen u. die entsprechenden Br- u. F-Verbb. Besonders geeignet sind Gemische von Dichloräthan, Dichlorpropan oder den entsprechenden Br- oder F-Verbb. einerseits (I) u. CCl<sub>4</sub>, Dichloräthylen, Trichlorpropylen, Dichlorpropylen, Trichlorpropylen oder den entsprechenden Br- oder F-Verbb. andererseits (II) im Verhältnis I zu II wie 40—80 zu 60—20. Insbesondere wird ein Lösungsm. mit 25% CCl<sub>4</sub> erwähnt. Die Abtrennung des Lösungsm. aus den Prodd. erfolgt durch Vakuumdest. oder durch W.-Dampfdest., unterhalb des Kp. des Lösungsm., wobei das anfallende feuchte Lösungsm. durch nochmalige Dest. getrocknet wird. (F. P. 790 853 vom 3/6. 1935, ausg. 28/11. 1935. A. Priorr. 14., 19. u. 28/7. 1934.)

Thermal Industrial and Chemical (T. I. C.) Research Co. Ltd., England, Herstellung von Straβenteeren. Entwasserte Teere, wie Vertikalofenteere, werden zwecks Dest. der leichter sd. Anteile auf etwa 350° erhitzt. Der Ruckstand wird einer W.-Dampfbehandlung unterworfen, welche eine ölige Fraktion liefert. Diese wird mit H₂SO₄ bei erhohter Temp. behandelt, wobei sich zwei Phasen bilden, von denen die eine fett- u. paraffinhaltige Stoffe, die andere gummiartige Stoffe aufweist. Diese zweite Phase wird abgetrennt, neutralisiert u. hierauf mit der ersten Fraktion u. dem festen Dest.-Ruckstand vermischt. (F. P. 787511 vom 18/3. 1935, ausg. 24/9. 1935. E. Priorr. 10/5. u. 14/7. 1934.)

Ernst Koch, London, Herstellung bituminöser Straßenbaustoffe durch Vermischen von Kohlenteer mit Erdalkali- oder Erdmetallseifen der höhermolekularen organ. Carbonsäuren, vorzugsweise Fettsäuren. Auch bas. Salze dieser Säuren können verwendet werden. Desgleichen lassen sich auch die Salze ungesätt. Fettsäuren, vorzugsweise des Tallöls oder des Trans verwenden. (Oe. P. 143 650 vom 11/8. 1933, ausg. 25/11. 1935.)

Patent and Licensing Corp., New York., N. Y., übert. von: Harold L. Levin, Nutley, N. J., V. St. A., Wasserfeste Mischung für Fuβbodenbelag, besteht aus einer stabilen Bitumendispersion, z. B. 55—60°/<sub>0</sub> Asphalt vom F. 100—200° F., 35 bis 40°/<sub>0</sub> W. mit geringen Zusätzen eines Dispersionsmittels, wie kolloidaler Ton, Bentonit, Casein, Seife o. dgl., SiO<sub>2</sub>-haltigem Sand, der durch ein Sieb von 20—80 Maschen pro Quadratzoll hindurchgeht, u. SiO<sub>2</sub>-Pulver, das durch ein Sieb von 100—200 Maschen pro Quadratzoll hindurchgeht. Man nimmt 75—175 Teile der Dispersion, 200 bis 300 Teile gröberen Sand, 50—100 Teile SiO<sub>2</sub>-Pulver. Statt SiO<sub>2</sub> kann man sonstige säurebeständige Stoffe verwenden. (A. P. 1991 755 vom 31/12. 1930, ausg. 19/2. 1935.)

Cyprien Sicaire Maigre, Frankreich, Unterlegungsmasse für Parkettfuβböden, bestehend aus einem Gemisch aus einer Bitumenemulsion u. Sand oder Korkpulver oder -schrot. (F. P. 787 282 vom 16/6. 1934, ausg. 19/9. 1935.)

HOFFMANN.

W. L. Nelson, Petroleum refinery engineering. New York: Mc Graw-Hill. (o. J.) (655 S.) 8°. 6.00.

## XX. Sprengstoffe. Zundwaren. Gasschutz.

Martin Forster, Chemie in der modernen Kriegsführung. Übersicht über die Arbeitsgebiete der Chemie im Rahmen des modernen Krieges (Herst. von Sprengstoffen, Giftgasen, Vernebelungsstoffen, Brandbomben, Gasmasken usw.) (Current. Sci. 6. 536—38. Jan. 1936.)

PANGRITZ.

Aktiebolaget Swedish Invention Corp., Stockholm, Schweden, Sprengstoffe. Akt. Kohle läßt man O<sub>2</sub> abgebende Stoffe u./oder explosive Stoffe bei vorzugsweise geringerem als Atmosphärendruck absorbieren, so daß verhältnismäßig große Mengen davon aufgenommen werden. — Als O<sub>2</sub> abgebende Stoffe werden genannt Perchlorsäure, Perchlorate, Chlorate, Nitrate, fl. Luft oder fl. O<sub>2</sub>. Geeignete Explosivstoffe sind Nitroglycerin, Tetranitromethan o. dgl. Gegebenenfalls können noch Harze, Kollodium, Paraffin o. dgl. zugesetzt werden; auch können Dämpfmittel, wie Harnstoffderivv. anwesend sein. Läßt man noch As-Verbb. absorbieren, so entstehen bei der Detonation giftige Gase. (Dän. P. 51 216 vom 20/12. 1934, ausg. 3/2. 1936. Schwed. Prior. 21/12. 1933.)

Imperial Chemical Industries Ltd., England, Ladung für Bergwerksprengpatronen. Der Ladung der druckfesten Sprengpatrone nach F. P. 782 745 wird eine Verb. zugemischt, die beim Erhitzen exotherm. in Gasbestandteile zerfallt, die jedoch nicht befahigt ist, ihre eigene Zers. bei Entzündung unter Druck u. bei gewöhnlicher Tempzu unterhalten, z. B. NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>. Die beste Sprengwrkg. wird mit Mischungen erreicht, die weniger als 1 Teil NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>-NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>-Gemisch auf 1 Teil NaNO<sub>2</sub>-NH<sub>4</sub>-Salzgemisch enthalten. (F. P. 45 836 vom 11/2. 1935, ausg. 9/12. 1935. E. Prior. 5/3. 1934. Zus. zu F. P. 782 745; C. 1935. II. 2322.)

Peters Cartridge Co., Del., übert. von: George H. Jacobs, Kings Mills, O., V. St. A., Zündsatz für Gewehrpatronen. Der nicht korrodierende Zündsatz besteht aus: Hg(CNO)<sub>2</sub> (I) (30—50%), Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (II) (10—30), PbCrO<sub>4</sub> (III) (2—20), Pb(SCN)<sub>2</sub> (IV) (3—15), Glaspulver (15—35) u. Zr (V) (2—20) bei Randfeuerpatronen u. 20—40 I, 25—45 II, 2—15 III, 5—25 IV u. 2—30 V für Zentralfeuermunition. Anstatt Hg(CNO)<sub>2</sub> kann auch Pb-Trinitroresorcinat oder Pb(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub> verwendet werden. (A. P. 2027 825 vom 7/10. 1931, ausg. 14/1. 1936.)

Remington Arms Co. Inc., V. St. A., übert. von: Willi Brün, Krefeld, Herstellung von Bleisalzen der Dinitrosalicylsaure. Durch Umsetzung des Na-Salzes der Dinitrosalicylsaure (I) (3,5-Dinitro-2-oxybenzol-1-carbonsaure) mit PbNO<sub>3</sub> erhalt man das neutrale sowie das bas. Pb-Salz von I. Die Salze werden zur Herst. von Initialzundungen verwendet. (A. P. 2021 497 vom 7/11. 1930, ausg. 19/11. 1935.)

Ministère de la guerre, Artillerie. Instruction technique sur la protection contre les gaz de combat. Paris; Limoges; Nancy: Charles-Lavauzelle 1936. (148 S.) 16°. 6 fr.

## XXI. Leder. Gerbstoffe.

G. Leplat, Die mannigfaltigen Methoden der heutigen Histologie im Dienste der Lederindustrie. Inhaltlich ident. mit der C. 1936. I. 1773 ref. Arbeit. (J. int. Soc. Leather Trades Chemists 20. 61—69. Febr. 1936.) A. Deforge, Die Wirkung der Temperatur, der Salze und der Gerbstoffe auf die Schwellung des Kollagens. Allgemeine kurze Übersicht der Ergebnisse von Arbeiten, die in den letzten Jahren auf diesem Gebiet erschienen sind. (Halle aux Cuirs [Suppl. techn.] 1936. 25—29. 16/2.)

A. Deforge, Die Einwirkung von Säuren und Basen auf die Schwellung von Kollagen. Vf. bringt eine allgemeine Übersicht über die verschiedenen Methoden zur Messung der Schwellung, sowie über die Einw. der Säuren u. Basen auf die Schwellung von Kollagen u. erlautert die Abhängigkeit der Schwellung vom ph. Wert der zur Einw. gelangenden Lsgg. u. von der Natur des zu untersuchenden Materials (Gelatine, Haut u. Kollagen). (Halle aux Cuirs [Suppl. techn.] 1936. 1—8. 19/1.) MECKE.

Liu-Sheng Ts'ai und Kuan-Ying Tan, Die Einwirkung von Formaldehyd auf Hautpulver. Vff. ließen auf Hautpulver bei 45° Formaldehyddampfe einwirken u. bestimmten die vom Hautpulver aufgenommenen Mengen Formaldehyd. Sie stellten fest, daß die Einw. von Formaldehyd auf Hautpulver mit einer chem. Einw. verbunden ist u. nicht allein in einer Adsorption des Formaldehyds besteht. (J. Chin. chem. Soc. 3. 296—300. Nov.1935. Yenching Univ.)

J. Nabholz, Wertbestimmung von Enzymbeizen mit Hilfe geschrumpfter kollagener Fasern. Vf. hat mit Hautfasern von 0,02-0,04 mm Dicke gearbeitet, die er aus der Bloße von Bullenstirnen herausgezogen hat. Nach vorhergehender Schrumpfung dieser Fasern bei 80-90° Temp. konnte Vf. in relativ einfacher Weise die Wrkg. enzymat. Lsgg. untersuchen. Einen Rückschluß auf die Starke der untersuchten Beizlsg. konnte Vf. in Verdauungsverss. mit 0,01-20/0ig. Enzymlsgg. bei 40° Temp. feststellen. Der Abbau der geschrumpften kollagenen Hautfaser durch Pankreatin erfolgt in einem Temp.-Bereich von 25-65°, wahrend oberhalb 65° Temp. die enzymat. Wrkg. des Pankreasenzym aufhört. Der ph-Wert der Beizlsgg. ist für die Enzymwrkg. von grundlegender Bedeutung. In salzfreien Pankreatinlsgg. liegt das p<sub>H</sub>-Optimum bei 6,0. An Casein wurde bei Verdauungsverss., die ohne Ammonsalzzusatz durchgefuhrt wurden, ein ahnlicher Bereich des Optimums ( $p_H = 6,3$ ) gefunden. Die Verdauung geschrumpfter Hautfasern wird durch Ammonsalzzusätze nicht gesteigert, sondern es wird lediglich das pg-Optimum nach der alkal. Seite verschoben. Auch gegenüber Casein scheinen sich Pankreatinlsgg. ahnlich zu verhalten. Durch sehr lange Einw. von gesätt. Kalkwasser können isolierte Kollagenfasern ebenso wie durch die Schrumpfung fermentempfindlich gemacht werden. Fasern, die aus einer gebeizten Bloße isoliert waren, besitzen eine niedrigere Schrumpfungstemp. u. die Schrumpfung ist nicht so groß wie bei nativen Kollagenfasern. Durch die Beize wird die Bruchdehnung großer, während die Reißfestigkeit nicht abnimmt. Bei der Verdauung von nativen kollagenen Fasern mit Pankreatin wird zuerst die Faserzwischensubstanz abgebaut u. danach erfolgt die Hydrolyse der Elementarfasern. Die native kollagene Hautfaser kann durch Pankreatin vollständig in Lsg. gebracht werden. (Zahlreiche (Collegium 1936. 13-33. St. Gallen, Schweizer. Vers.-Kurven u. Tabellen.) Anstalt.) MECKE.

V. Kubelka und Vl. Němec, Das Altern von pankreatischen Beizen. Vff. haben pankreat. Beizen, die neben dem Enzymat 60—80% Ammonsulfat u. etwa 20% Holzmehl enthielten, sofort nach ihrer Herst. u. nach einjähriger Lagerung untersucht u. gefunden, daß die frisch hergestellten Beizen während des Lageruns eine Alterung erleiden, die sich in einer Herabsetzung der enzymat. Wrkg. gegenüber Casein um 25—40% außert. Diese Alterung geht nicht unbegrenzt weiter. Vff. schließen dies aus Unterss. an Beizpraparaten, die 5—7 u. sogar 10 Jahre nach der ersten Analyse gelagert waren. Diese Praparate hatten durchschnittlich den gleichen Prozentsatz ihrer enzymat. Wrkg. wie die obigen 1 Jahr lang gelagerten Praparate verloren. Die bisherigen Unterss. lassen noch die Frage offen, wie diese Alterung mit der Zeit fortschreitet, ob dieselbe nur in Anwesenheit von Ammonsalzen verläuft u. wie sich die beiden Sorten von Enzymaten (1. das durch Trocknen der Drüsen gewonnene u. 2. das extrahierte Praparat) in dieser Beziehung unterscheiden. Vff. werden diese Unterss. weiter verfolgen. (Collegium 1936. 34—36. Brünn, Techn. Hochsch.) MECKE.

Shoo-Tze Leo und Cheng-Tan Chang, Eine Untersuchung über den Äscher bei der Lederherstellung. Vff. haben die Einw. von 10 verschiedenen Äschern (Kalk, Kalk + As-Sulfid u. Kalk + Na<sub>2</sub>S) auf Kalbfelle untersucht u. zwar bestimmten sie den Hautsubstanzverlust, Fett- u. Aschegeh. der Blößen nach der jeweiligen Einw. der betreffenden Äscher, sowie den Einfluß der Ascher auf die Eigg. der fertigen Leder. Bei reinem Kalkäscher ist der Hautsubstanzverlust am größten, während die mit

Kalk + As-Sulfid oder Na<sub>2</sub>S geäscherten Stücke erheblich weniger Hautsubstanz verloren hatten. Der Aschegeh. ist bei den kalkgeäscherten Blößen am höchsten. Die Äscher mit As-Sulfidzusatz ergeben einen feineren Narben als die mit Na<sub>2</sub>S, während Kalkäscher einen losen Narben erzeugen. Bei Blößen mit 63—72% Hautsubstanzgeh. (bezogen auf Leder) sind die daraus hergestellten Leder von guter Qualität, während Blößen unter 63% Hautsubstanzgeh. ein zu weiches Leder u. Blößen über 72% Hautsubstanzgeh. ein zu hartes Leder ergeben. Die Abnahme des Fettgeh. in den verschiedenen Äschern ist unregelmäßig. Daher konnten Vff. keinen Zusammenhang zwischen Fettabnahme im Äscher u. Qualität der fertigen Leder feststellen (ausführliche Tabellen u. Kurven). (J. chem. Engng. China. 2. 89—101. Dez. 1935. Peking, National Univ.)

G. Labsin, Fraktionierte Schnellgerbung. Die Vorteile der fraktionierten Schnellgerbung bestehen: 1. in der Verkürzung der Arbeitszeit um die Hälfte im Verhältnis zum Farbenfaßgang; 2. in dem Fortfall des Farbenganges, da man vollkommen mechanisiert in Haspeln u. Fassern arbeitet; 3. in der Qualitätsverbesserung des fertigen Leders; 4. in der Vermeidung von Gerbstoffverlusten durch Schlamm-ausscheidung oder Sulfitierung. Zum vollständig fraktionierten System gehören 4 Reihen: 1. die Sohlleder-, 2. die Vacheleder-, 3. die Fahlleder- u. 4. die Saffian-reihe. Der für das ganze System berechnete Extrakt geht durch das Kopffaß der Sohllederreihe u. wird hier, indem die Sohlleder nachgegerbt werden, teilweise vom Grobdispersen befreit. Anteilmäßig geht nun der vom Grobdispersen befreite Extrakt in die Sohllederreihe u. an das Kopffaß der Vachereihe. Hier wird der Extrakt von den letzten Anteilen des Grobdispersen u. teilweise vom Mitteldispersen befreit. Die für die Vachereihe berechnete Menge zweigt man ab, der Rest geht in das Kopffaß der Fahllederreihe u. wird hier vom Mitteldispersen u. teilweise vom Hochdispersen befreit. Der für die Saffianreihe benötigte Extrakt wird nunmehr abgezweigt, während der Rest in den Farbengang der Fahllederreihe übergeleitet wird. Man kann das System an beliebiger Stelle abbrechen bzw. eine Reihe weglassen. In letzterem Falle ist allerdings zu beachten, daß die Bruhen nicht aus dem Kopffaß der letzten Reihe in die eigentlich übernachste Reihe gepumpt werden, sondern daß die Bruhen erst aus dem 1.-2. Faß nach dem Kopffaß abgezweigt werden. Die Bruhen in den einzelnen Reihen laufen im Gegenstromprinzip den Blößen entgegen. Bei dieser fraktionierten Schnellgerbung sind folgende Momente zu beachten: die Tempp. in den einzelnen Fässern müssen genau eingehalten werden. Sie steigen vom letzten Faß bis zum Kopffaß an. Auch der pH-Wert der Bruhen ist ständig zu beobachten. Man kann auch mit Pufferlsgg. arbeiten, wodurch die Gerbdauer noch verkürzt wird. Ebenso sind die Laufzeiten der Fässer genau einzuhalten. Am Anfang der Gerbung laufen die Fässer 5 Min. pro Stde. Die Umlaufzeiten steigern sich, bis die Fässer am Schluß der Gerbung ununterbrochen laufen. Ganz besondere Sorgfalt muß man auf die Überwachung des Dispersitätsgrades legen. Hierfür sind 2 Methoden ausgearbeitet, die Filtrations- u. die Aussalzungsmethode. (Gerber 61. 17—18. 33—35. 1935; Leder- u. Schuhwarenind. d. S. S. S. R. [russ.: Koshewenno-obuwnaja Promyschlennost S. S. S. R.] 13. 676—79.) MECKE.

G. Rezabek, Der Einfluß der Veränderungen der  $p_H$ -Werte von Gerbbrühen des Farbenganges auf den Gehalt an gebundenem Gerbstoff. (Vgl. C. 1935. II. 3621.) Vf. hat Blößenstücke in 4 Farbengangen zu je 11 Farben, die bis zu 8,3° Be stiegen, gegerbt. Der 1. Farbengang (Fg.) wurde bei dem natürlichen  $p_H$  der betreffenden Farbe durchgeführt. Im 2. Fg. wurde der  $p_H$  auf 4,0 durch Essigsäurezusatz konstant gehalten. Im 3. Fg. wurde der  $p_H$  auf 8,0 durch NaOH-Zusatz konstant gehalten. Im 3. Fg. wurde der  $p_H$  auf 8,0 durch NaOH-Zusatz konstant gehalten, während im 4. Fg. der  $p_H$  von 5,0 in der ersten Farbe bis auf 3,0 in der stärksten Farbe durch Essigsäurezusatz allmählich gesenkt wurde. Vf. untersuchte die Aufnahme an gebundenem Gerbstoff u. die Eindringungsgeschwindigkeit des Gerbstoffes. In den ersten Farben ist die Gerbstoffaufnahme bei allen 4 Fgg. prakt. gleich. Dagegen wird in den letzten Farben von dem Fg. 4 (mit fallendem  $p_H$ ) erheblich mehr Gerbstoff gebunden. Fg. 1 (natürlicher  $p_H$ ) u. 2 ( $p_H$  = 4,0) verhalten sich auch in den stärksten Farben fast gleich. Dies beruht darauf, daß der natürliche  $p_H$ -Wert mit steigender Konz. der Farben sinkt, so daß er sich erheblich dem  $p_H$ -Wert 4,0 des 2. Fg. nähert. Im 4. Fg. (bei konstantem  $p_H$  = 8) findet in den stärkeren Farben eine erheblich geringere Gerbstoffaufnahme statt. Dies beruht höchstwahrscheinlich auf einer stärkeren Quellung der Blößen bei diesem  $p_H$ , während bei den 3 anderen Fgg. mit zunehmender Konz. eine geringe, aber deutlich meßbare Entquellung eintritt. Die

Eindringung der Gerbstoffe ist bei  $p_H=8,0$  in den ersten Farben gegenüber den 3 anderen Fgg. bedeutend erhöht. Von der 6. Farbe jedoch bleibt sie hinter den 3 anderen Fgg. zurück u. führt auch nicht innerhalb der Vers.-Zeit zu einer vollständigen Durchgerbung. Umgekehrt dringen in den Anfangsfarben die Gerbstoffe bei  $p_H=4,0$  nicht so schnell in die Blößen ein wie bei natürlichem  $p_H$ . Jedoch haben sie die Farben des natürlichen  $p_H$ -Wertes bei der 6. Farbe schon eingeholt u. von da ab dringen die Gerbstoffe bedeutend schneller ein, so daß die Blößen des Fg. von konstantem  $p_H=4,0$  in erheblich kürzerer Zeit durchgegerbt sind als die Blößen in dem Fg. mit natürlichem  $p_H$ -Wert. (Tabellen u. Kurven.) (J. int. Soc. Leather Trades Chemists 20. 72—84. Febr. 1936. Lüttich, Gerberschule.)

Herbert Krull, Deutschland, Herstellung kombiniert gegerbter, insbesondere mit Chromsalzen vorgegerbter Leder, dad. gek., daß die Narbenseite der Leder vor der vegetabil. Nach- bzw. Ausgerbung mit einem filmbildenden Überzug versehen wird, der aus einer Grundierungsschicht von wss. Acetyleellulose u. einer Deekschicht aus einer Lsg. von harzhaltigen Celluloseestern oder -āthern gebildet wird, worauf nach Beendigung der Nach- oder Ausgerbung der Überzugsfilm zwecks Fārbung u. Zurichtung des Leders wieder entfernt wird; — 2. dad. gek., daß die Narbenseite der Leder mit einem filmbildenden Überzug aus einer Kautschukdispersion versehen wird. — Z. B. tragt man auf die Narbenseite der nassen abgepreßten Leder eine 30/oig. wss. Acetyleelluloselsg. auf, hängt 1 Stde. zum Ablüften auf, bis die Filmschicht angetrocknet ist. Dann spritzt man eine 40/oig. Nitrocelluloselsg., der man ca. 2—30/o natürliche oder künstliche Harze zugesetzt hat, auf, lüftet ab, bis der Film trocken ist, u. pudert die Leder mit einer Mischung aus Federweiß u. Lithopone ein. Nach der vegetabil. Nachgerbung werden die Leder mit W. abgespült, einige Tage gelagert u. dann wird der Film von Hand oder mit der Maschine von der Narbenseite entfernt. (F. P. 791 281 vom 14/6. 1935, ausg. 6/12. 1935. D. Prior. 14/6. 1934.)

H. R. Procter, The principles of leather manufacture. 2 nd. ed. London: Spon 1936. (688 S.) 21 s.

## XXII. Leim. Gelatine. Klebmittel usw.

M. Michailow, Untersuchung der Klebfähigkeit einiger Harze. Es wird das Verhverschiedener Harze (Schellack, Glyptal, Polystyrol, Kolophonium, Cumaron) sowie von Acetyleellulose mit u. ohne Zusatz dieser Harze, von Benzyl- u. Stearateellulose bei der Verb. von C-Stahlteilen u. einiger der untersuchten Stoffe als Glaskitt untersucht. Bei Metall zeigt die beste Haftfestigkeit Polystyrol, es folgt Schellack (filtriert etwas besser als unfiltriert) u. Glyptal. Die Klebfähigkeit von Kolophonium erreicht bei bestimmten Zusätzen an Transformatorol (4º/₀) oder Campher (ca. 20º/₀) ein Maximum; auch von der Temp. hängt die Klebfähigkeit von Kolophonium u. auch von Cumaron sehr stark ab, während die anderen Stoffe nur geringe Abnahme mit steigender Temp. zeigen. Von den Celluloseestern erreicht Stearateellulose den höchsten Wert der Klebfähigkeit, es folgt Benzylcellulose + 10º/₀ Glyptal. Als Glaskitt wird Styrol wesentlich verbessert durch Zusätze (1—10º/₀) von a-Naphthylamin, erreicht jedoch nicht die Klebfähigkeit von filtriertem Schellack, Glyptal oder Kolophonium + 10º/₀ Öl. Vf. erörtert den Zusammenhang zwischen Klebfähigkeit u. anderen physikal. Eigg. (J. techn. Physik [russ.: Shurnal technitscheskoi Fisiki] 5. 654—63. 1935. Leningrad, Elektrophysikal. Inst., Isol. Abt.)

Fred Holt jr., Caseinleime. (Vgl. C. 1936. I. 266 u. 489.) Chemie, Herst., nasse u. trockene Caseinleime, Störungen durch Schaumbldg., Caseinarten u. ihre Beurteilung, Anwendung in der Papierindustrie usw. (Paper Ind. 17. 656—58. Dez. 1935. Brown-Bridge Mills.)

GROSZFELD.

—, Die Verwendung von Phenolformaldehydharzen als Klebstoff bei der Herstellung von Sperrholz. Beschreibung eines neuen Verf. zur Herst. von Sperrholz, daß sich wss. Emulsionen von Phenolformaldehydharzen für die Verleimung bedient, u. Vergleich der Eigg. des neuen Prod. mit den unter Verwendung der üblichen tier. u. pflanzlichen Leime hergestellten Sperrhölzern. (Rev. Produits chim. Actual. sci. reun. 38. 675—78. 30/11. 1935.)

W. Wolff.

Otto Herfurth, Nochmals: Über Leime und Kitte für die Glasindustrie. (Vgl. C. 1936. I. 489.) Angaben über Tierleim, Gummi arabicum, Stärke, Hausenblase etc.

u. Konservierung der Leime, sowie Klebmittel u. Kitte. (Diamant. 57. 365—66. 390 bis 391. 413—14. 1935.)

—, Kitte für Dachverglasungen auf Eisenkonstruktionen. Als ölfreie Kitte werden genannt Asphaltkitte mit Füllstoffen (Kieselgur, Kieselerde, Schwerspat usw.), sowie Wasserglaskitte. (Farben-Ztg. 41. 19. 4/1. 1936.)

SCHEIFELE.

C. R. Payne, "Tegul", ein neuer schwefelhaltiger Dichtungskitt für Muffenrohre. Hinweis auf die Bewährung von olefinpolysulfidhaltigen Dichtungskitten (nach Duecker). (Water Works Sewerage 82. 317—18. 1935. Mertztown, Pa.) Manz.

A. O. Hiller, Uber die Anwendung säurebeständiger Silicatkitte. (Vgl. LOPATIN u. HILLER, C. 1935. II. 3344.) Anwendung von Silicatbeton u. Wasserglas ohne oder unter Zusatz von Säuren in der Sulfitzellstoffindustrie. (Papier-Ind. [russ.: Bumashnaja Promyschlennost] 14. Nr. 4. 48—51. 1935.)

HANNS SCHMIDT.

United Chemical & Organic Products Co., Del., übert. von: Jay Bowman, Chicago, Ill., und Vernon L. Harnack, Hammond, Ind., V. St. A., Verbesserung der Viscosität von Gelatine. Hochwertige, z. B. aus Schweins- oder Kalbshäuten oder aus Knochen gewonnene Gelatine, deren p<sub>H</sub>-Zahl nicht unter 3,5 liegt, wird ca. 5—10 Stdn. bis zur Erzielung der gewünschten Viscosität in einem geschlossenen, mit Dampfmantel versehenen Gefäß, das rotiert wird, unter gleichzeitigem Einleiten von Luft auf 95—125° erhitzt. (A. P. 2 020 234 vom 23/7. 1932, ausg. 5/11. 1935.) Seiz. Marsene Products Co., übert. von: Edouard M. Kratz, Chicago, Ill., V. St. A., Transparente, reißfeste, wasserfeste Gelatinefolie, insbesondere für Verpackungszwecke,

Marsene Products Co., übert. von: Edouard M. Kratz, Chicago, Ill., V. St. A., Transparente, reißfeste, wasserfeste Gelatinefolie, insbesondere für Verpackungszwecke, bestehend aus einer Gelatinefolie, die z. B. 40—85% Gelatine u. 15—60% sulfoniertes Öl enthält, einem Gewebe, z. B. netzförmiger Baumwolle oder Seide, das so in die Folie eingebettet ist, daß es auf der einen Seite der Folie reliefartig hervortritt, u. einem beiderseitigen Überzug aus einer Celluloseestermasse, die sich z. B. aus 40—75% Cellulosenitrat, 25—60% Harz, insbesondere Dammarharz, 0—5% Wachs oder Vaseline u. 0—40% eines Weichmachungsmittels, z. B. Trikresylphosphat zusammensetzt. (A. P. 1976 028 vom 16/5. 1930, ausg. 9/10. 1934.)

W. G. Leites, U. S. S. R., Herstellung von Leim und Kitt. Als Ausgangsstoff werden die beim Pressen oder Extrahieren von Ricinus- oder Sonnenblumensamen bei 60—70° erhaltenen Ölkuchen oder Extraktionsrückstände verwendet, die in üblicher Weise mit W. verkocht werden. Zur Verbesserung der Eigg. können Alkali, Säuren, alkal. oder saure Salze, Sulfonsäuren, Fettsäuren, KW-stoffe, Fermente, Harzsäuren, Asphalte, Kolophonium, Melasse, Zement, Kaolin, MgCl<sub>2</sub>, MgO, Formaldehyd, Furfurol, Hexamethylentetramin, Albumine, Casein oder Knochenleim zugesetzt werden. Der Leim findet zur Herst. von Farben, Appreturen, sowie Papier- u. Holzleim Verwendung. (Russ. P. 42231 vom 3/6. 1933, ausg. 30/3. 1935.)

(Russ. P. 42 231 vom 3/6. 1933, ausg. 30/3. 1935.)

RICHTER.

Soc. An. des Pneumatiques Dunlop, Frankreich, Aufkleben von Geweben auf Metall oder Holz, dad. gek., daß man kautschukhaltige Klebstoffe zunächst auf die nicht absorbierende Oberfläche der Werkstoffe (Holz oder Metall) aufträgt, leicht antrocknen läßt u. dann eine absorbierende Gewebebahn, die mit W. oder mit W. mischbaren Lösungsmm., wie A., oder mit sulfonierten Ölen oder höheren aliphat. Alkoholen getränkt ist, auflegt. Nach dem Trocknen bzw. Verpressen wird eine gute Verleimung erzielt. (F. P. 781 289 vom 15/11. 1934, ausg. 11/5. 1935. E. Prior. 5/12. 1933.)

## XXIV. Photographie.

Witold Romer, Untersuchung der ausgleichenden Entwicklung. Es wird der Einfluß verschiedener Entwickler auf die Größe u. Lage desjenigen Abschnitts der charakterist. Kurve verschiedener Platten untersucht, für den d D/d  $\log E > \gamma/2$  ist, wenn D die Dichte u. E die eingestrahlte Lichtmenge ist. In n. Entwicklern verschiebt sich der Endpunkt dieses "brauchbaren" Abschnitts mit wachsendem  $\gamma$  in Richtung der schwächeren Belichtungen, mit KBr versetzte Entwickler verschieben den Abschnitt in Richtung wachsender Belichtungen u. verlängern ihn. Verdünnte energ. Entwickler wirken entgegengesetzt. Feinkorn- u. Ausgleichentwickler verschieben ebenfalls nach kleineren Belichtungszeiten ohne Beeinflussung der Länge des Abschnitts. Die Wrkg. aufeinander folgender Entwickler, die der Über- u. Unterbelichtung angepaßt sind, hängt von der Reihenfolge der Anwendung ab. (Przemysl Chem. 18. 533—46. Lemberg, T. H., Photograph . Inst.)

—, Verstärkung. Besprechung der verschiedenen Methoden zur Verstärkung von Negativen, vor allem mittels Hg-Verstärker. (Brit. J. Photogr. 82. 418. 434. 1935.)

KU. Meyer.

Richard B. Willcock, Moderne Lichtpauspapiere. Übersicht über die Lichtpausverff. u. Angabe eines Rezeptes zur Herst. von Eisenblaudruckpapier. (Brit. J. Photogr. 82. 456—58. 1935.)

Ku. Meyer.

H. Roger, Fortschritte in der mikroskopischen Filmtechnik. Beschreibung einer vom Vf. entwickelten Anordnung für Kinematographie mkr. Vorgänge auf 16-mm-Film. (J. Soc. Motion Picture Engr. 24. 475—86. 1935. Sandy Hook, Conn.) Ku. Meyer.

J. Roger, Der Gebrauch von Glühlampen in der Photographie. Besprechung der Empfindlichkeit verschiedener Emulsionstypen bei Licht verschiedener Wellenlange bzgl. der Farbenempfindlichkeit des Auges u. der Lichtemission der Glühlampen. Besonders geeignete Lampen werden empfohlen u. die nötigen Belichtungszeiten tabellar. angegeben. (Photographe 23. 29—33. Photo-Rev. 48. 33—37. Febr. 1936.)

Karl Haidrich, Die Gradationscharakteristik der Negativemulsionen. Vf. zeigt, daß der von ihm eingeführte Totalgradationswert  $\gamma_t$  (vgl. C. 1935. I. 508) dem Bedürfnis gerecht wird, durch zahlenmäßige Angabe die tatsächliche Tonabstufung jener Negative zu charakterisieren, deren Bildaufbau entsprechend den Anforderungen der modernen Vergrößerungstechnik innerhalb der Schwärzungen 0—1,0 sich erstreckt. (Photogr. Korresp. 72. 19—20. Febr. 1936. Wien.)

Ku. Meyer.

Marcel Abribat, Allgemeine Betrachtungen über die photographische Wiedergabe von Helligkeitswerten. Vf. untersucht die Beziehungen, die zwischen den Helligkeitsverteilungen am Objekt u. in der Abbildung bestehen müssen, damit die Abbildung den gleichen psych. Eindruck hervorruft. Im besonderen wird der Einfluß der Helligkeitsverteilung des peripheren Bereichs des Gesichtsfeldes auf die Wrkg. des engeren betrachteten Bereichs studiert. Das für diesen Zweck entwickelte "Optosensitometer" wird beschrieben. Einfache Beispiele werden angegeben. Verschiedenen peripheren Helligkeitswerten entsprechen verschiedene Empfindlichkeitskurven. Infolgedessen gilt die für den photograph. Prozeß gültige Regel, daß das Prod. der γ-Werte von Negativ u. Positiv 1 sein soll, nur dann, wenn für die Betrachtung von Objekt u. Bild das gleiche psychophys. Gesetz gilt. (Sci. Ind. photogr. [2] 6. 177—82. 1935. Kodak-Pathé, Lab. für physik.-chem. Unterss.)

Gerard Cordonnier, Definition des Glanzes photographischer Papiere für sensitometrische Zwecke. Um ein Maß für den Glanz photograph. Papiere zu erhalten, das den prakt. vorkommenden Beleuchtungsverhältnissen angepaßt ist, werden die zu untersuchenden Papiere in einer von RUSH angegebenen Apparatur mit einem divergenten Strahlenbüschel unter  $45^{\circ}$  beleuchtet u. das gestreute Licht einmal senkrecht zur Papierfläche u. unter  $45^{\circ}$ , spiegelbildlich zum einfallenden Licht, gemessen. Als Glanz  $\beta$  ist dann die Abnahme der Schwärzung (bestimmt als Cologarithmus der Helligkeit) definiert, die man erhält, wenn man von senkrechter zu schräger Beobachtung übergeht. Auf diese Weise lassen sich für die üblichen matten, halbglänzenden u. glänzenden Papiere charakterist.  $\beta$ -Werte angeben. (Sci. Ind. photogr. [2] 6. 145—47. 1935.)

D. A. Spencer, Die erreichbare Genauigkeit bei getreuer Farbwiedergabe. II. (I. vgl. C. 1934. II. 1249.) Ausführliche Besprechung der für das subtraktive Farbenverf. geeigneten Filter. (Photographic J. 75. (N. S. 59.) 377—86. 1935.) Ku. Meyer.

C. A. Morrison und J. W. Mc Farlane, Das Eastman-Densitometer für Messungen im durchfallenden und auffallenden Licht. Inhaltlich ident. mit der C. 1936. I. 2279 referierten Arbeit. (Photographische Ind. 34. 102—04. 29/1. 1936. Kodak-Forschungslab.)

KU. MEYER.

E. M. Lowry, Ein Instrument zur Messung der Körnigkeit photographischen Materials. Nach einigen allgemeinen Ausführungen über den Begriff der Körnigkeit u. die zu dessen Best. vorgeschlagenen App. beschreibt Vf. seine Meßvorr., die darauf beruht, bei einem konstanten Beobachtungsabstand die Vergrößerung zu bestimmen, die nötig ist, um eine Inhomogenität der Schicht erkennen zu lassen. (J. opt. Soc. America 26. 65—72. Jan. 1936. Kodak Res. Lab., Comm. 572.) Ku. Meyer.

J. Eggert, H. Franke und F. Luft, Vereinheitlichung der Nomenklatur in der röntgenphotographischen Aufnahmetechnik. Ausgehend von 3 Hauptgruppen: Aufnahmeobjekt, Strahlungsrelief u. Röntgenbild schlagen Vff. eine einheitliche Bezeich-

nung der verschiedenen davon ableitbaren Begriffe vor. (Fortschr. Röntgenstrahlen 52. 82-87. 1935.)

KU. MEYER.

F. Luft, Das Scheinerrad in der Röntgensensitometrie. Der Einführung des Scheiner-Rades in die Sensitometrie von Röntgen-Materialien standen bisher Störungen durch den stroboskop. u. den Intermittenzeffekt entgegen. Die Bedingungen zur Ausschaltung des stroboskop. Effektes werden diskutiert u. ein Beispiel für die Konstruktion eines astroboskop. zu betreibenden Scheiner-Rades angegeben. Der Intermittenzeffekt tritt bei 8 Intermittenzen pro Belichtung noch nicht störend auf. Bei dem angegebenen Scheiner-Rad sind, da jede Stufe in 2 Teilstufen unterteilt ist, 4 Umdrehungen pro Belichtung gestattet. Die Tatsache, daß der Schwarzschild-Effekt nicht bei Röntgen-Strahlung auftritt, wird bestätigt. Bei der Folienstrahlung wirkt er sich jedoch so stark aus, daß er bei der Prüfung zu berücksichtigen ist, indem die mittlere Belichtungszeit der Zeitskala auf eine mittlere Aufnahmezeit eingestellt wird. Vf. glaubt, daß nun die Bedenken, die gegen das bequeme Scheiner-Radverf. sprechen, gegenstandslos geworden sind. (Fortschr. Röntgenstrahlen 51. 609—24; Veröff. wiss. Zentral-Lab. photogr. Abt. Agfa 4. 206—30. 1935. Leipzig.)

R. Landau und J. Vidal, Bestimmung der Belichtung kinematographischer Negative mit einer Meβeinrichtung. Es werden die verschiedenen Bedingungen festgestellt, denen eine mechan. Best.-Methode der Belichtungszeiten bei der Herst. von Kinofilmkopien genügen muß. Für eine zufriedenstellende Projektion dürfen die mittlere D. des Gesamtbildes u. die mittlere D. des bildwichtigen interessanten Ausschnitts nur begrenzten Schwankungen unterworfen sein. Durch Best. dieser mittleren D. einer Reihe von Negativen u. der entsprechenden einwandfreien Positive in einer beschriebenen Apparatur werden für die verwendete Belichtungseinrichtung Eichkurven gewonnen, nach denen ca. 100 verschiedenartige Negative kopiert werden. Die Fehlbelichtungen liegen unter 10%. (Sci. Ind. photogr. [2] 6. 209—13. 1935.)

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Herstellung photographischer Halogensilberemulsionen. Man setzt der photograph. Gelatine oder der Emulsion in einem beliebigen Stadium der Reifung die bekannten reifungsfördernden schwefelhaltigen Verbb. zusammen mit den bekannten den Schleier verhindernden Verbb. hinzu, die in einem heterocycl. Ring durch Ag ersetzbaren an N gebundenen H enthalten. (F. P. 792 665 vom 18/7. 1935, ausg. 7/1. 1936. D. Prior. 19/7. 1934.) Fuchs.

I. G. Farbenindustrie Akt. Ges., Frankfurt a. M., Herstellung photographischer Gelatineemulsionen. Man fügt zur Verhinderung des Schleiers der Emulsionsgelatine u. der Emulsion in einem beliebigen Stadium Aminopurine oder Anthapyrimidine hinzu, z. B. Guanin oder Adenin. (F. P. 792 429 vom 13/7. 1935, ausg. 31/12. 1935. D. Prior. 14/7. 1934.)

James Morton, Cumberland, und John Edmund Guy Harris, Lancaster, England, Herstellung photographischer Materialien. Die lichtempfindliche Substanz z. B. AgNO<sub>3</sub> organ. Fe-Salze u. dgl. werden einem transparenten Träger aus Celluloseäthern z. B. Glykolcellulose, Benzylcellulose, gegebenenfalls mit Füllmitteln wie Stärke, BaSO<sub>4</sub>, Dextrin einverleibt. Belichtung, Entw. u. Wässerung erfolgt in üblicher Weise. Die Glykolcellulose kann in wss. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. gel. werden. (E. P. 439 241 vom 26/5. 1934, ausg. 2/1. 1936.)

Eastman Kodak Co., Rochester, N. Y., V. St. A., übert. von: Samuel E. Sheppard und Waldemar Vanselow, Rochester, N. Y., V. St. A., Lichtempfindliches, photographisches Material. Als lichtempfindliche Schicht verwendet man gegebenenfalls zusammen mit einem Bindemittel Orthoarsenite des Cd, Hg<sup>I</sup>, Hg<sup>II</sup>, Ni, Ag, Tl. Th, Sn. Diese Salze sind auch temperaturempfindlich u. zeigen Farbänderungen teils bei Tempp. von 100—200°, teils nur bei höheren Tempp. (Hg- u. Ni-Arsenit bei 125 bis 200°). (A. P. 2019 737 vom 18/5. 1934, ausg. 5/11. 1935.)

J. Holden & Co. Ltd. und John Holden, Stockport, England, Lichtpauspapier. Die lichtempfindliche Seite des Eisenblaupapiers wird mit einer oxydierenden, in W. unl. Substanz in Pulverform eingerieben, die bei der Entw. mit W. nicht herausgel. wird, jedoch trotzdem oxydierend wirkt u. die Kontraste u. Farbe der Kopie verbessert. Man verwendet Peroxyde der Erdalkalimetalle, z. B.  $MgO_2$ , Hypochloride (z. B. die Mg-Salze) u. Chlorderivate aromat. Sulfamide. Gleichzeitig wird Stärke u. Borsäure der lichtempfindlichen Schicht einverleibt. (E. P. 435 936 vom 29/3. 1934, ausg. 31/10. 1935.)

Frederick Post Co., übert. von: Walker M. Hinman, Chicago, Ill., V. St. A., Diazotypieschichten. Die lichtempfindliche Schicht enthält neben Diazoverbb. u. Salzen organ. Säuren solche Schwermetallsalze in Form ihrer höheren Oxydstufe, die unter dem Einfluß des Lichtes in eine niedrige Oxydstufe übergeführt werden. Hierdurch wird eine Beschleunigung der Bildbldg. erreicht. Man verwendet Citrate oder Tartrate u. Fe-, Cu-, Mn-, Ni-, Co-, Cr-Salze. Besonders geeignet sind die Diazoverbb. von p-Aminoacetanilid, p-Aminoacetophenon, 1-Aminoanthrachinon, p-Aminodimethylanilin, p-Aminodiphenyl, p-Aminodiphenylamin, o-Anisidin, Benzidin, \( \beta \cdot Naphthylamin, \) p-Phenetidin. (A. P. 2027 229 vom 8/7. 1931, ausg. 7/1. 1936.)

Leonard Robert Harper, London, und Donald Waring Powell, Hatch End, Middlesex, Herstellung von Diazotypien. Man verwendet lichtempfindliche Schichten,

Leonard Robert Harper, London, und Donald Waring Powell, Hatch End, Middlesex, Herstellung von Diazotypien. Man verwendet lichtempfindliche Schichten, die neben organ. Säuren solche Diazoverbb. enthalten, die in schwach saurer oder neutraler Lsg. kuppeln. Der Entwickler enthält Azokomponenten u. solche Salze, insbesondere organ. Säuren, die mit Hilfe einer stärkeren Säure aus ihrer wss. Lsg. ausgefällt werden: z. B. Na- oder NH<sub>4</sub>·Benzoat, Na-Phenylacetat, zimtsaures K. Durch das Entstehen eines Nd. der schwächeren Säure an der Papieroberfläche soll die Trocknung beschleunigt werden. Die pH-Werte des außerdem noch NaCl, Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>, B(OH)<sub>3</sub> oder NaCl, NaK-Tartrat, B(OH)<sub>3</sub> enthaltenden Entwicklers liegen zwischen 7,2 u. 7,6. (E. P. 435 874 vom 10/4. 1934, ausg. 31/10. 1935.) Fuchs. S. C. & P. Harding Ltd. und Werner Paul Leuch, London, Herstellung von Diazotypien. Nach dem Aufbringen der unter alkal. Bedingungen kuppelnden Diazo-

S. C. & P. Harding Ltd. und Werner Paul Leuch, London, Herstellung von Diazotypien. Nach dem Aufbringen der unter alkal. Bedingungen kuppelnden Diazoverb. u. dem Trocknen wird das Papier mit einem trocknen Pulver der Kupplungskomponente gegebenenfalls unter Zusatz einer alkal. Substanz u. von Stärke eingestäubt. Die Entw. erfolgt durch W.-Dampf oder Bestreichen mit wenig W. Dem zur Entw. dienenden W. kann zur Verhinderung des "Blutens" NaCl oder K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zugesetzt werden. (E. P. 438 805 vom 24/5. 1934, ausg. 19/12. 1935.)

Kalle & Co. Akt.-Ges., Wiesbaden-Biebrich (Erfinder: Wilhelm Krieger und Hermann Neuroth, Wiesbaden-Biebrich), Fixieren von Farbstoffbildern, dad. gek., daß man lichtempfindliche Schichten, die durch Belichtung Farbstoffbilder ergeben u. als lichtempfindliche Stoffe Diazoverbb. oder deren Umwandlungsprodd. gegebenenfalls in Mischung mit Azokomponenten enthalten, nach dem Belichten mit gasförmigen oder in flüchtigen organ. Lösungsmm. gel. Säuren behandelt u. zweckmäßig anschließend nochmals frei belichtet. — Zum Fixieren kommen z. B. Essig., Ameisen., Wein., Propion- oder Salzsäure in Frage. (D. R. P. 624 534 Kl. 57 b vom 7/1. 1931, ausg. 23/1. 1936.)

Kodak-Pathé, Frankreich, Herstellung photographischer Bilder und Reproduktionen. Als lichtempfindliche Schicht dienen Harze wie Kolophonium, Mastix, Dammar, Gummilack oder Abietinsäure u. deren Salze. Die Belichtung erfolgt mit einer an ultravioletten Strahlen reichen Lichtquelle. Die Entw. des Bildes erfolgt durch Behandlung mit Halogenen insbesondere J u. Br. Fixiert wird mit W oder KJ-Lsg. Die Bilder lassen sich mit Ag- u. Hg-Salzen verstärken. (F. P. 788 143 vom 2/7. 1934, ausg. 4/10. 1935.)

N. V. Nederlandsch Laboratorium de Spaarnestad, Holland, Entwicklung von Härtungsbildern auf Halogensilberkolloidemulsionen. Zur Vermeidung zu schneller Oxydation des Entwicklergemisches werden die üblichen Trioxybenzol- u. Dioxybenzollsgg. mit den üblichen Alkalilsgg. derart zusammengebracht, daß das Verhaltnis Alkali: Entwicklerstoff sehr klein ist, z. B. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>: Brenzeatechin kleiner oder gleich 1:1. Für Tiefenentw. wird die Schicht zuerst mit Alkalilsg. getränkt u. dann mit Entwicklerlsg. fertig entwickelt. (F. P. 791 385 vom 17/6. 1935, ausg. 10/12. 1935. D. Prior. 13/6. 1935.)

Humphrey Desmond Murray und Douglas Arthur Spencer, London, Lichtempfindliches Mehrschichtenmaterial für Farbenphotographie. Die außeren Schichten sind n. photograph. Emulsionen, während die Zwischenschicht, wenigstens eine der Zwischenschichten neben dem lichtempfindlichen Salz einen gefärbten oder farbstoffbildenden Stoff, z. B. α-Naphthol, zum Bildaufbau enthält u. für eine andere Spektralfarbe empfindlich ist als die äußeren Schichten. Die Schichten können auf beiden Seiten des Trägers angeordnet sein. Nach dem Kopieren der Teilnegative auf ein solches Material werden die Teilbilder entwickelt u. gebleicht, worauf in der Zwischenschicht durch Ausbleichen oder Farbstoffentw. u. in den außeren Schichten durch Tonen oder Einfarben die Farbbilder hergestellt werden. (E. P. 440 422 vom 25/6. 1934, ausg. 30/1. 1936.)

A.-G. für Filmfabrikation, Berlin, Herstellung von Duplikatnegativen oder -positiven geringerer Körnigkeit von normal belichteten Bild- oder Bildtonstreifen, dad. gek., 1. daß von Originalfilmstreifen (Negativ oder Positiv) Zwischennegative oder -positive hergestellt werden, bei denen sich das Bild in mehreren voneinander unabhangigen, z. B. durch den Schichtträger getrennten, in genauer Deckung aufeinanderliegenden, den gleichen Bildinhalt in annahernd gleicher Deckung enthaltenden Emulsionsschichten befindet, von denen die endgültigen Kopien angefertigt werden. — 2. daß das erste Negativ auf die beiden aus Umkehrmaterial bestehenden Emulsionen eines zweischichtigen Films aufkopiert wird u. der nach dem Umkehrverf. entwickelte Film als Zwischennegativ zur Herst. vorführfertiger Positive dient. — Die Summe der Deckungen beider Bilder soll der n. Deckung entsprechen. (D. R. P. 625 110 Kl 57b vom 18/7. 1933, ausg. 4/2. 1936.)

Andre Gayet, Frankreich, Projektionsschirm. Der Schirm besteht aus einer Unterlage, wie Gewebe oder Karton, mit folgenden Lagen übereinander: Papier, Metallschicht, Klebstoff, durchscheinendes Papier. (F. P. 792 488 vom 4/10. 1934, ausg. 31/12. 1935.)

N. V. Nederlandsch Laboratorium de Spaarnestad, Holland, Übertragen der Halogensilberpigmentschicht auf Druckplatten. Nach der Belichtung wird die Pigmentschicht trocken auf die Druckplatte aufgebracht, dann zwischen Schicht u. Druckplatte angefeuchtet, entwickelt u. gehärtet, worauf die Druckplatte geatzt wird. Der Druck erfolgt von dem mit Farbe eingewalzten Gelatinerelief. Das Pigmentpapier enthält zwischen der Halogensilberschicht u. dem Träger eine Zwischenschicht aus Gummi arabicum oder Albumin, die ein einfaches Ablösen des Papiers von der Schicht ermöglicht. (F. P. 791 582 vom 17/6. 1935, ausg. 13/12. 1935. D. Prior. 6/4. 1935.)

N. V. Nederlandsch Laboratorium de Spaarnestad, Holland, Tiefdruckätzverfahren mittels Halogensilberpigmentschichten. Auf der Halogensilberpigmentschicht wird ein durch Autotypieraster zerlegtes Bild photograph. erzeugt, das dann auf die Druckplatte übertragen u. zum Relief entwickelt wird, worauf die Druckplatte gefatzt wird. Zur Steigerung der Ätzfestigkeit der Halogensilberschicht können dieser Harze oder Fette zugesetzt werden. (F. P. 791 389 vom 17/6. 1935, ausg. 10/12. 1935. D. Prior. 27/10. 1934.)

GROTE.

Kevin William Caton Webb, London, und Robert Laing Bruce Gall, Indien, Herstellen photomechanischer Druckformen. Das in einer Halogenverb. von Ag oder Ag u. Hg hergestellte photogr. Bild wird mit einer polierten Cu-Platte in Kontakt gebracht, wobei ein dem Bilde entsprechender Ag- oder Hg-Ag-Nd. entsteht. Hierzu kann ein entwickeltes Positiv verwendet werden, das vor der Beruhrung mit der Metallplatte gebleicht wird. Um die den Ag-Nd. tragende Cu-Platte druckfertig zu machen, wird sie mit einer HCl enthaltenden CuSO<sub>4</sub>-Lsg. behandelt, eingefarbt u. dann mit einem Lösungsm. für CuCl<sub>2</sub>, z. B. konz. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lsg., behandelt, wodurch die Farbe auf dem CuCl<sub>2</sub> entfernt wird, aber auf den Ag-Stellen bleibt. Nun wird in üblicher Weise geätzt. Oder es werden nach der Behandlung der Platte mit CuSO<sub>4</sub> zunächst die Ag-Stellen mit Ag amalgamiert, worauf das CuCl<sub>2</sub> mit Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aufgelöst u. die Platte eingefarbt u. geätzt wird. Zur Herst. von Tiefdruckformen wird die Cu-Stelle mit dem Ag-Nd. mit HgCl<sub>2</sub> behandelt, wodurch die Ag-freien Stellen der Platte aufgelöst werden u. auf ihnen Hg niedergeschlagen wird, worauf das Hg durch Verdampfen entfernt wird. (E. P. 440 736 vom 5/7. 1934, ausg. 30/1. 1936.)

GROTE.

H. V. Nederlandsch Laboratorium de Spaarnestad, Holland, Herstellen photo-

H. V. Nederlandsch Laboratorium de Spaarnestad, Holland, Herstellen photographischer Rasterbilder für Druckformen. Das Originalbild wird durch einen Raster auf eine lichtempfindliche Halogensilberschicht kopiert, die das Licht stark zerstreut. Diese Schicht wird dann auf die Druckplatte übertragen u. in üblicher Weise ein Härtereilef hergestellt. (F. P. 791 383 vom 17/6. 1935, ausg. 10/12. 1935. D. Prior. 27/3. 1935.)

Justin J. Mc Carthy, Boston, Mass., V. St. A., Abzüge von Fingerabdrücken erhalt man, wenn man letztere mit einem feinstgemahlenen Pulver aus 8 (Teilen) Hydrochinon (oder Metol) u. 1 Gummi arabicum bestreut, photograph. Ag-haltige Filme oder Papiere mit einer Lsg., die im Liter 25 g NaOH, 25 g Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> enthalt, benetzt, auf die Fingerabdrücke preßt u. in einem sauren Bad fixiert. (A. P. 2 028 619 vom 14/3. 1935, ausg. 21/1. 1936.)